Indice

Voci

Note

Licenze della voce

Concetti fondamentali

Materie plastiche

Sono dette **materie plastiche** ,quei materiali artificiali con struttura macromolecolare che in determinate condizioni di temperatura e pressione subiscono variazioni permanenti di forma. Si dividono in termoplastici, termoindurenti ed elastomeri. Le gomme, pur avendo chimicamente e tecnologicamente molti aspetti in comune con le materie plastiche, non sono normalmente considerate tali.

Vari oggetti in plastica utilizzati in ambito domestico.

- *Termoplastiche*: sono dette termoplastiche quelle materie plastiche che acquistano malleabilità, cioè rammolliscono, sotto l'azione del calore.

In questa fase possono essere modellate o formate in oggetti finiti e quindi per raffreddamento tornano ad essere rigide. Questo processo, teoricamente, può essere ripetuto più volte in base alle qualità delle diverse materie plastiche.

Sacchetti di plastica.

- *Termoindurenti*: sono un gruppo di materie plastiche che, dopo una fase iniziale di rammollimento dovute al riscaldamento, induriscono per effetto di reticolazione tridimensionale; nella fase di rammollimento per effetto combinato di calore e pressione risultano formabili. Se questi materiali vengono riscaldati dopo l'indurimento non ritornano più a rammollire, ma si decompongono carbonizzandosi.
- *Elastomeri*: la loro caratteristica principale è una grande deformabilità ed elasticità; possono essere sia termoplastici che termoindurenti.

Nella chimica, le materie plastiche sono generalmente il risultato della polimerizzazione di una quantità di molecole base (monomeri) per formare catene anche molto lunghe. Si parla di **omopolimeri** se il monomero è unico, **copolimeri** se il polimero è ottenuto da due o più monomeri diversi, e di **leghe polimeriche** se il materiale è il risultato della miscelazione di due monomeri che polimerizzano senza combinarsi chimicamente.

Un materiale plastico è in genere composto da molecole polimeriche di diversa lunghezza, per cui è necessario conoscere la distribuzione dei pesi molecolari per determinare le proprietà chimico-fisiche del materiale plastico in esame.

Sviluppo storico

Di seguito vengono riportate (in ordine cronologico) alcune tappe dello sviluppo delle materie plastiche.

Una radio in bachelite del 1933

- 1855: il chimico svizzero Georges Audemars produce in laboratorio il rayon.[1]
- 1860: lo statunitense John Wesley Hyatt scopre la celluloide.[2]
- 1909: il chimico belga-statunitense Leo Hendrik Baekeland produce la bachelite.[2]
- 1920: il chimico tedesco Hermann Staudinger ipotizza la struttura macromolecolare delle materie plastiche.[2]
- 1926: Waldo Semon della B.F. Goodrich introduce l'uso dei plastificanti per la sintesi del polivinilcloruro (PVC).
- 1928: viene sviluppato il polimetilmetacrilato (PMMA).[2]
- intorno agli anni venti e trenta: vengono commercializzate le resine ureiche.[2][3]
- 1935: Wallace Hume Carothers della DuPont sintetizza il nylon.[4]
- 1937: vengono messe in commercio le resine polistireniche.[2]
- 1938: viene sintetizzato il politetrafluoroetilene (o PTFE, brevettato e commercializzato come Teflon nel 1950).[2]
- 1941: viene prodotta la prima fibra poliestere, il Terylene.[1]
- 1941: viene sintetizzato il poliuretano da William Hanford e Donald Holmes.[1]
- 1953: il chimico tedesco Karl Ziegler sintetizza il polietilene (PE).[2]
- 1954: il chimico italiano Giulio Natta produce il polipropilene isotattico (commercializzato con il nome Moplen).[2]
- 1963: Ziegler e Natta ottengono il premio Nobel per la chimica come riconoscimento dei loro studi sui polimeri.[2]

Caratteristiche

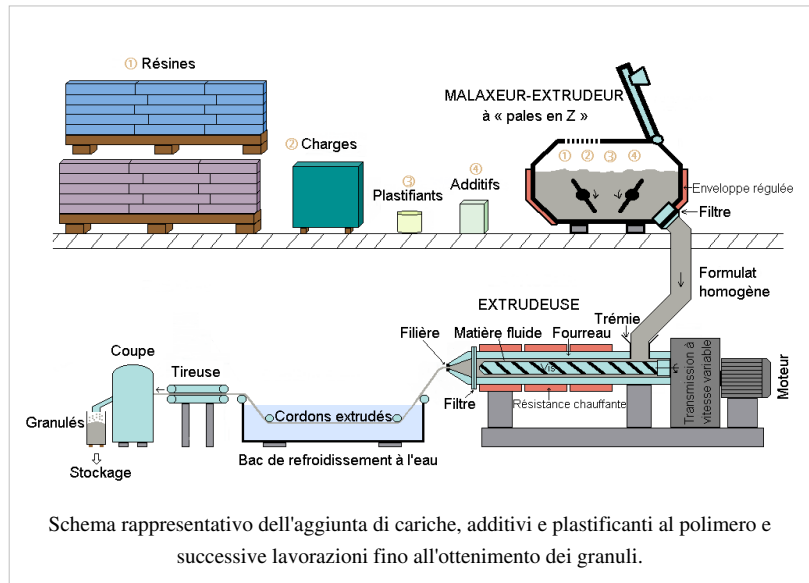
Le caratteristiche vantaggiose delle materie plastiche rispetto ai materiali metallici e non metallici sono la grande facilità di lavorazione, l'economicità, la colorabilità, l'isolamento acustico, termico, elettrico, meccanico (vibrazioni), la resistenza alla corrosione e l'inerzia chimica, nonché l'idrorepellenza e l'inattaccabilità da parte di muffe, funghi e batteri. Quelle svantaggiose sono l'attaccabilità da parte dei solventi (soprattutto le termoplastiche) e degli acidi (in particolare le termoindurenti) e scarsa resistenza a temperature elevate.

La plastica si ottiene dalla lavorazione del petrolio. Lo smaltimento dei rifiuti plastici, quasi tutti non biodegradabili, avviene di solito per riciclaggio o per stoccaggio in discariche: bruciando materiali plastici negli inceneritori infatti si possono generare diossine (solo per quanto riguarda i polimeri che contengono atomi di cloro nella loro molecola, come ad esempio il PVC), una famiglia di composti tossici. Queste difficoltà hanno incentivato negli ultimi anni la diffusione della bioplastica, in cui una piccola percentuale di resina è sostituita da farine vegetali quale quella di mais.

Aggiunta di cariche

Alla base polimerica vengono aggiunte svariate sostanze ausiliarie ("cariche", additivi e plastificanti) in funzione dell'applicazione cui la materia plastica è destinata. Tali sostanze possono essere plastificanti, coloranti, antiossidanti, lubrificanti ed altri componenti speciali.

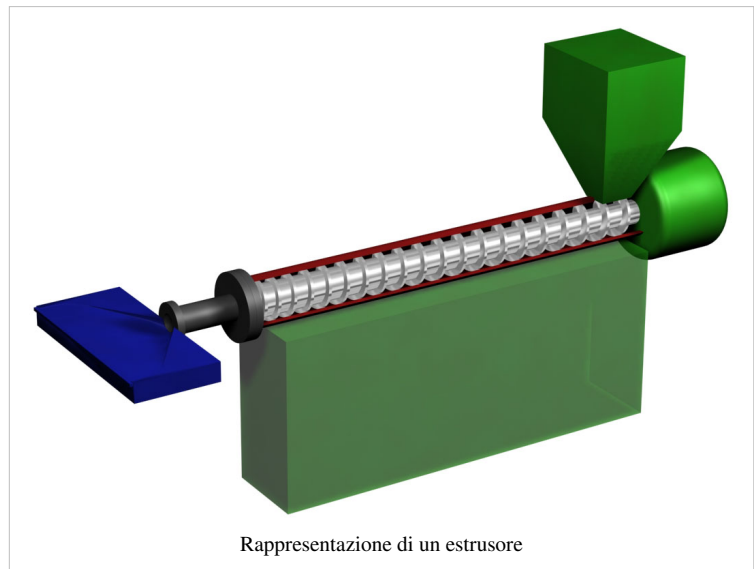
Schema rappresentativo dell'aggiunta di cariche, additivi e plastificanti al polimero e successive lavorazioni fino all'ottenimento dei granuli.

Tali sostanze hanno quindi la funzione (tra le altre) di stabilizzare, preservare, fluidificare, colorare, decolorare, proteggere dall'ossidazione il polimero, e in genere modificarne le proprietà reologiche (lavorabilità), aspetto e resistenza in funzione dell'applicazione che se ne intende fare.

Lavorazioni delle materie plastiche

Molte materie plastiche (nylon, teflon, plexiglas ecc.) si prestano bene a processi di produzione industriale con macchine utensili in modo del tutto analogo ai materiali metallici; per questo vengono spesso prodotte in semilavorati (barre, profilati, lastre eccetera) da cui i prodotti finiti (ad esempio boccole, rulli, anelli, perni, ruote) vengono ricavati con lavorazioni meccaniche.

Rappresentazione di un estrusore

Tra le lavorazioni a cui vengono sottoposte le materie plastiche, si annoverano:[5]

- stampaggio per compressione
- stampaggio ad iniezione[6]
- stampaggio per trasferimento
- formatura per estrusione[7]
- calandratura
- spalmatura
- colata
- soffiaggio[8]
- termoformatura[9]
- estrusione in bolla
- pultrusione.

Stampaggio per compressione

Lo stampaggio per compressione è un processo di lavorazione impiegato per le materie plastiche termoindurenti (ma talvolta è utilizzato anche per i termoplastici).[5]

Nello stampaggio per compressione il polimero, inizialmente in forma di polvere o *pellet* (pastiglie),[5] viene sottoposto ad elevate pressioni, e in questa maniera si realizza il processo di reticolazione.

Stampaggio ad iniezione

La lavorazione più usata per produrre in serie oggetti in plastica è lo stampaggio ad iniezione. Si fa con speciali presse (dette "presse per iniezione termoplastica"), che fondono i granuli di materia plastica e la iniettano ad alta velocità e pressione negli stampi, dove il polimero, raffreddandosi, assume la geometria voluta.[5]

Lo stampaggio per iniezione viene impiegata sia nel caso di materiali termoplastici che termoindurenti.[5]

Stampaggio per trasferimento

Nello stampaggio per trasferimento il polimero viene portato ad una temperatura tale da rammollirsi e al tempo stesso evitando la reticolazione, che viene svolta successivamente, in uno stampo chiuso in cui la massa rammollita viene trasferita (da cui il nome del processo).[5]

Formatura per estrusione

Nella formatura per estrusione il materiale viene spinto grazie ad una vite attraverso un'apertura. La forma finale del polimero (che fluisce in maniera continua) dipende dalla geometria dell'apertura.[5]

Questo processo si utilizza per i materiali termoplastici e talvolta per quelli termoindurenti.[5] I tubi in plastica vengono prodotti tramite questo processo.

Soffiaggio

Utilizzato per produrre corpi cavi (come bottiglie, fustini, bombole) consiste nel dilatare una certa porzione di resina di forma cilindrica con un getto d'aria sotto pressione, fino a farla aderire alle pareti di uno stampo; la produzione di oggetti cilindrici è realizzata facendo precedere la fase di soffiatura da una fase di estrusione per la realizzazione del tubo di alimentazione alla soffiatura. La formatura per soffiatura viene impiegata anche per la produzione dei gusci di certi tipi di casco.

Termoformatura

Un altro processo che ha una buona applicazione nella produzione di prodotti in plastica è la termoformatura, dove si parte da granuli di polistirolo o polipropilene. Si tratta dell'estrusione di film o di lastre che vengono fatte passare, a temperatura adeguata, in uno stampo nel quale l'oggetto voluto viene forgiato con la pressione dell'aria compressa o dell'aria atmosferica, con attrezzature di produzione molto economiche.

Estrusione in bolla

Un metodo diffuso per ottenere pellicole di polietilene è l'**estrusione in bolla**. Consiste nel far passare il polimero scaldato dall'estrusore attraverso una filiera circolare posta in posizione orizzontale. Il film ottenuto è raffreddato e fatto passare attraverso una calandra di traino che chiude il sistema. È anche inserita dell'aria per aumentare il volume del sistema, gonfiando ciò che assomiglia molto ad un pallone. In questo modo si produce il film termoretraibile usato per produrre imballaggi.

Pultrusione

La pultrusione è un processo continuo che permette di produrre profilati plastici rinforzati da fibre, come ad esempio la fibra di carbonio e la fibra di vetro.

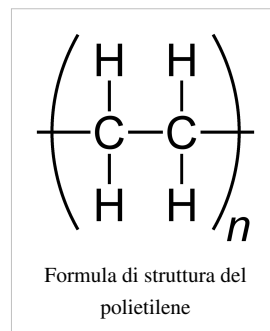
Polimeri termoplastici

I polimeri termoplastici possono esseri fusi e rimodellati più volte. Hanno una struttura molecolare "a catena aperta", ovvero presentano un basso grado di reticolazione.

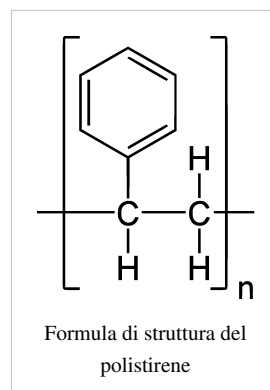
Polietilene

Esistono varie tipologie di polietilene. Tra queste abbiamo:

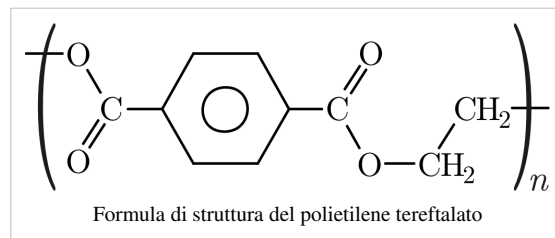
- HDPE (polietilene ad alta densità): È resistente agli urti.
  - Usi: Cosmetici, contenitori per detersivi, tubi per l'acqua e tubi per gas.
- LDPE (polietilene a bassa densità): È la plastica più leggera. È sensibile al calore ma resiste agli agenti chimici. Ha un buon isolamento elettrico.
  - Usi: Sacchetti, imballaggi, pellicole per alimenti

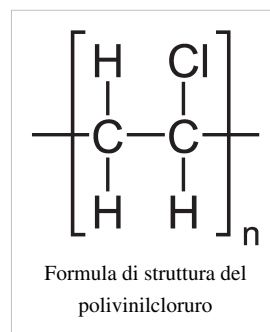
Formula di struttura del polietilene

Polistirene

- PS (polistirene o, più comunemente, polistirolo): Duro e rigido.
  - Usi: Scotch per le auto, giocattoli, oggetti d'arredamento.
- Polistirene espanso: Resina polistirenica a forma schiumosa; ha bassissimo peso specifico e conducibilità termica; buona elasticità.
  - Usi: Imballaggi, isolamento termico ed elettrico dei muri

Formula di struttura del polistirene

Altri polimeri termoplastici

- PET (polietilene tereftalato): Consente di ottenere fogli sottili e leggeri. Resistente al calore fino a 250 °C ed impermeabile ai gas.
  - Usi: Contenitori per liquidi, vaschette per frigo e forno.
- PVC (polivinilcloruro o cloruro di polivinile): È la plastica più utilizzata. Ha buone proprietà meccaniche.
  - Usi: Finestre, serramenti esterni, giocattoli, bottiglie, contenitori, grondaie.
- PP (polipropilene): È resistente al calore ed agli agenti chimici. Ha un buon isolamento elettrico.

Formula di struttura del polietilene tereftalato

- Usi: Nel settore casalingo, parti di elettrodomestici, imballaggi.
- PA - poliammide (nylon): Una fra le prime plastiche scoperte. Resistente all'usura e non infiammabile.
  - Usi: Ingranaggi, apparecchi radiotelevisivi, abbigliamento.

Formula di struttura del polivinilcloruro

- Resine acriliche: Simili al vetro perché sono trasparenti.
  - Usi: fusori delle lampade, coperture trasparenti, oggetti d'arredamento.
- nitrato di cellulosa e/o celluloide: La prima plastica in assoluto ad essere scoperta. Simile alla madreperla
  - Usi: pettini, tasti, oggetti che imitano l'avorio.
- PLA (acido polilattico): prodotta utilizzando come materia prima il mais, tramite un processo biotecnologico che permette di ottenere capacità produttiva elevata e una gamma di prodotti diversificati;
  - Usi: contenitori compostabili.

Polimeri termoindurenti

Possono essere formati una sola volta, perché, se sottoposti al calore una seconda volta, carbonizzano.

Resine termoindurenti

- Resine fenoliche: Le caratteristiche dipendono dai materiali con cui sono mescolate.
  - Usi: Settore casalingo, mobili per televisori.
- Resine ureiche: Dure e colorate. Hanno buone proprietà meccaniche e sono facilmente lavorabili.
  - Usi: Spine, prese, elettrodomestici, interruttori.
- Resine melamminiche: Buona resistenza alle alte temperature e all'umidità.
  - Usi: Laminati, settore casalingo, arredamenti, vernici.
- Resine epossidiche: Eccellente adesività, resistenza al calore e chimica. Inoltre possiedono buone proprietà meccaniche e sono ottimi isolanti elettrici.
  - Usi: Vernici, rivestimenti, adesivi e materiali compositi.
- Resine poliesteri insature: Sono leggere, facilmente lavorabili e resistenti agli agenti atmosferici.
  - Usi: Piscine, coperture per tetti.
- Resine vilnilestere: Caratteristiche molto simili alle resine poliestere ma dotate di migliori caratteristiche chimiche e meccaniche.
  - Usi: Manufatti sportivi (canoe, piccole imbarcazioni), serbatoi per uso alimentare.

Classificazione della plastica

Le plastiche si classificano con un sistema americano detto SPI (*Society of the Plastics Industry*), che consiste in un triangolo (che è il simbolo del riciclo) con un numero dentro (che corrisponde a un tipo di plastica).

Simbolo	Cod.riciclo	Abbreviazione	Nome del polimero	Usi
01 PET	1	**PETE o PET**	Polietilene tereftalato o arnite	Riciclato per la produzione di fibre poliestere, fogli termoformati, cinghie, bottiglie per bevande. (vedi: Riciclaggio delle bottiglie in pet)
02 PE-HD	2	**HDPE**	Polietilene ad alta densità	Riciclato per la produzione di contenitori per liquidi, sacchetti, imballaggi, tubazioni agricole, basamenti a tazza, paracarri, elementi per campi sportivi e finto legno.
03 PVC	3	**PVC o V**	Cloruro di polivinile	Riciclato per tubazioni, recinzioni, e contenitori non alimentari.
04 PE-LD	4	**LDPE**	Polietilene a bassa densità	Riciclato per sacchetti, contenitori vari, dispensatori, bottiglie di lavaggio, tubi, e materiale plastico di laboratorio.
05 PP	5	**PP**	Polipropilene o Moplen	Riciclato per parti nell'industria automobilistica e per la produzione di fibre.
06 PS	6	**PS**	Polistirene o Polistirolo	Riciclato per molti usi, accessori da ufficio, vassoi per cucina, giocattoli, videocassette e relativi contenitori, pannelli isolanti in polistirolo espanso (es. Styrofoam).
07 O	7	**ALTRI**	Altre plastiche, tra le quali Polimetilmetacrilato, Policarbonato, Acido polilattico, Nylon e Fibra di vetro.	

Note

[1] The History of Fabrics (http://inventors.about.com/library/inventors/blfabric.htm)
[2] Microsoft Student, *op. cit.*
[3] L'industria chimica organica (http://www.minerva.unito.it/Storia/Industria_chimica2/chimDue.htm)
[4] Weissermel-Arpe, *op. cit.*, p. 240
[5] Villavecchia, *op. cit.*, p. 2072
[6] Cangialosi, *op. cit.*, pp. 97-102
[7] Cangialosi, *op. cit.*, pp. 103-108
[8] Cangialosi, *op. cit.*, pp. 109-112
[9] Cangialosi, *op. cit.*, pp. 113-116

Bibliografia

- *Materie plastiche. Microsoft Student 2008 (DVD)* (http://it.encarta.msn.com/encyclopedia_761553604/Materie_plastiche.html), Microsoft Corporation, 2007.
- Filippo Cangialosi, *Proprietà e lavorazione delle materie plastiche* (http://books.google.it/books?id=CzBAkfXON2oC&client=firefox-a&source=gbs_navlinks_s), EuroPass. ISBN 8889354003
- Sergio Antonio Salvi, *Plastica Tecnologia Design* (http://www.hoepli.it/titoli.asp?autore=SALVI+SERGIO+A.&mcs=0), Milano, Hoepli, 1997. ISBN 8820322943
- Vittorio Villavecchia; Gino Eigenmann, Ivo Ubaldini, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 5* (http://books.google.it/books?id=rZU5kEeKOEMC&client=firefox-a&source=gbs_navlinks_s), Hoepli, 1975. ISBN 8820305321

- Klaus Weissermel; Hans-Jürgen Arpe, Charlet R. Lindley, *Industrial organic chemistry* (http://books.google.com/books?id=OUGVPYqtnNgC&dq=weissermel+arpe+"industrial+organic+chemistry"&hl=it&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), Wiley-VCH, 2003. ISBN 3-527-30578-5
- M. Guaita; F. Ciardelli, F. La Mantia, *Fondamenti di scienza dei polimeri* (http://books.google.it/books?id=kBV4AAAACAAJ), Nuova Cultura, 2006. ISBN 8889362901
- Francesco La Mantia, *Handbook of plastics recycling* (http://books.google.it/books?id=TBrOGJqvgcMC) (in inglese), iSmithers Rapra Publishing, 2002. ISBN 1859573258
- Francesco Paolo La Mantia, *Recycling of plastic materials* (http://books.google.it/books?id=1Blt9giGuTIC) (in inglese), ChemTec Publishing, 1993. ISBN 1895198038

Voci correlate

- Bondomass
- Mater-Bi
- Oppanol
- Pacific Trash Vortex
- Pellet di materie plastiche
- Polimeri
- Riciclaggio della plastica
- Riciclaggio della plastica, in Riciclaggio dei rifiuti
- Sacchetto di plastica
- Stampaggio di materie plastiche
- Temperatura di transizione vetrosa
- Termoretraibile

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Plastics
- **Wikizionario** contiene la voce di dizionario: http://it.wiktionary.org/wiki/plastica

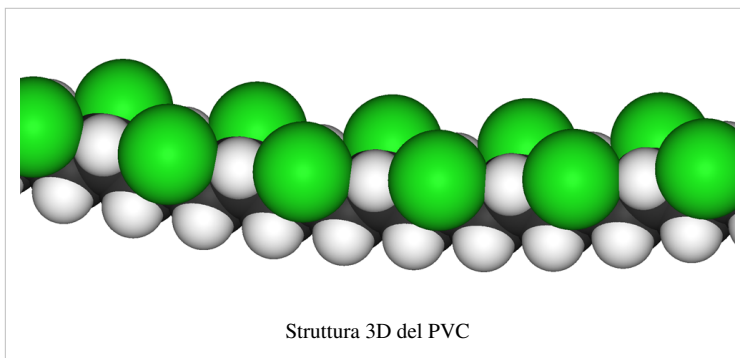
Collegamenti esterni

- Plastica - Design Dictionary (http://www.designdictionary.co.uk/it/plastica.htm) Denominazione generica di materiale plastico.
- *Polimerica* (http://www.polimerica.it) Quotidiano online sul mondo delle materie plastiche.
- Spiegazione dei vari simboli identificativi delle materie plastiche (http://www.americanchemistry.com/s_plastics/bin.asp?CID=1102&DID=4645&DOC=FILE.PDF)

Chimica dei polimeri e delle macromolecole

Struttura 3D del PVC

La **chimica dei polimeri** e delle **macromolecole** è una scienza multidisciplinare che studia la sintesi chimica e le proprietà chimiche e chimico-fisiche dei polimeri e delle macromolecole.

Secondo le indicazioni della IUPAC, il termine "macromolecola" si riferisce a composti a elevato peso molecolare, che possono essere caratterizzati sia da ripetizione di unità monomeriche che dalla presenza di un macrociclo. La parola "polimero" descrive invece una sostanza formata da un insieme di macromolecole (aventi una distribuzione dei pesi molecolari più o meno ampia).

Polimeri e loro proprietà

Schematicamente i polimeri possono suddividersi in *polimeri naturali* (o *biopolimeri*) e *polimeri sintetici*. Ciascuna di queste classi di composti può a sua volta ulteriormente suddividersi in sottoclassi più specifiche in relazione al loro ruolo, utilizzo o proprietà chimico-fisiche caratteristiche. La biochimica e la chimica industriale sono discipline che si interessano ai polimeri in modo contiguo alla chimica delle macromolecole.

- Biopolimeri prodotti da organismi viventi
  - proteine strutturali (ad esempio: collagene, cheratina, elastina)
  - proteine funzionali (ad esempio: enzimi, ormoni, proteine di trasporto)
  - polisaccaridi strutturali (ad esempio: cellulosa, chitina)
  - polisaccaridi di riserva (ad esempio: amido, glicogeno)
  - acidi nucleici
- Polimeri sintetici, destinati a svariati usi industriali e di consumo (ad esempio: materie plastiche, vernici, materiali per l'edilizia, parti meccaniche, adesivi e colle):
  - polimeri termoplastici (ad esempio: polietilene, Teflon, polipropilene, nylon, celluloide)
  - polimeri termoindurenti (ad esempio: gomma vulcanizzata, Bachelite, Kevlar, resine epossidiche).

Un polimero viene ottenuto per polimerizzazione di più unità monomeriche identiche, mentre un copolimero è ottenuto da diversi tipi di monomeri. Proprietà chimiche salienti dei polimeri sono: il grado di polimerizzazione, il peso molecolare medio, la tatticità, la successione monomerica nei copolimeri, il grado di ramificazione, i gruppi terminali, la presenza di legami reticolazioni (*cross-link*). Altre proprietà da considerare sono quelle chimico-fisiche quali la cristallinità, il punto di fusione e la temperatura di transizione vetrosa; inoltre, per polimeri in soluzione, vengono anche considerate la solubilità, la viscosità e la tendenza a gelificare.

Nello studio e caratterizzazione dei polimeri, come per la determinazione della forma, dimensione e peso molecolare medio, sono utilizzate comunemente tecniche quali: la diffrazione dei raggi X, l'osmometria, lo scattering di luce laser, la viscosimetria, l'ultracentrifugazione, la cromatografia a permeazione di gel e la spettrometria MALDI-TOF. Molto utilizzata in questo campo, in particolare per i polimeri biologici, è anche l'elettroforesi.

Bibliografia

- M.P. Stevens, *"Polymer Chemistry: An Introduction"*, Oxford University Press, 1998, ISBN 978-0195124446.
- H. Allcock, F. Lampe, J. Mark, *"Contemporary Polymer Chemistry - 3rd Edition"*, Prentice Hall, 2003, ISBN 978-0130650566.
- M. Guaita; F. Ciardelli, F. La Mantia, *Fondamenti di scienza dei polimeri* [1], Nuova Cultura, 2006. ISBN 8889362901

Voci correlate

- Polimero
- Materie plastiche

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polymer chemistry

Note

[1] http://books.google.it/books?id=kBV4AAAACAAJ

Macromolecola

Una **macromolecola** è una molecola di dimensioni molto grandi e di peso molecolare molto elevato. Le macromolecole sono comuni nei sistemi viventi ma comprendono anche i polimeri sintetici e artificiali. Le macromolecole polimeriche sono tipicamente formate dall'unione di molecole più piccole, uguali o simili tra loro, ripetute molte volte (solitamente da 100 a oltre 1000) e possono essere lineari, ramificate o reticolate. Tra le macromolecole si annoverano inoltre i macrocicli.[1]

L'immagine tridimensionale di una macromolecola (una proteina)

Secondo la IUPAC il termine macromolecola va utilizzato esclusivamente per indicare molecole singole di grandi dimensioni, mentre il termine polimero identifica una sostanza composta da più macromolecole.

Le macromolecole biologiche più importanti sono:

- i polisaccaridi che appartengono ai glucidi (come l'amido e la cellulosa);
- le proteine che appartengono ai protidi;
- il DNA e gli RNA che costituiscono gli acidi nucleici;
- i lipidi complessi.

I polimeri sintetici comprendono le materie plastiche, le gomme sintetiche e le fibre tessili, ed hanno un vastissimo campo di applicazioni tecnologiche. I polimeri inorganici più importanti sono a base di silicio.

Proprietà

Le macromolecole in genere hanno comportamenti e proprietà fisiche inusuali, ad esempio possono mostrare tipi di aggregazione supramolecolare con comportamenti liquido-cristallini, difficoltà di sciogliersi in soluzione, facilità a denaturarsi a determinate concentrazioni e fenomeni di natura colloidale.

Note

[1] (**EN**) Macrocycle (http://goldbook.iupac.org/M03662.html) IUPAC Gold Book (http://goldbook.iupac.org/index.html)

Voci correlate

- Chimica dei polimeri e delle macromolecole
- Chimica supramolecolare
- Dendrimero
- Polimero

Polimero

Un **polimero** (dal greco *"che ha molte parti"*[1]) è una macromolecola, ovvero una molecola dall'elevato peso molecolare, costituita da un gran numero di gruppi molecolari (detti *unità ripetitive*) uguali o diversi (nei copolimeri), uniti "a catena" mediante la ripetizione dello stesso tipo di legame (covalente).

Singole catene polimeriche visualizzate al microscopio a forza atomica.

I termini "unità ripetitiva" e "monomero" non sono sinonimi: infatti un'unità ripetitiva è una parte di una molecola o macromolecola, mentre un monomero è una molecola composta da un'unica unità ripetitiva. Nel seguito, quando si parla di "monomeri" si intendono dunque i reagenti da cui si forma il polimero attraverso la reazione di polimerizzazione, mentre con il termine "unità ripetitive" si intendono i gruppi molecolari che costituiscono il polimero (che è il prodotto della reazione di polimerizzazione).[2]

Per definire un polimero bisogna conoscere:

- la natura dell'unità ripetente;
- la natura dei gruppi terminali;
- la presenza di ramificazioni e/o reticolazioni;
- gli eventuali difetti nella sequenza strutturale che possono alterare le caratteristiche meccaniche del polimero.

Benché a rigore anche le macromolecole tipiche dei sistemi viventi (proteine, acidi nucleici, polisaccaridi) siano polimeri, nel campo della chimica industriale col termine "polimeri" si intendono comunemente le macromolecole di origine sintetica: materie plastiche, gomme sintetiche e fibre tessili (ad esempio il nylon), ma anche polimeri sintetici biocompatibili largamente usati nelle industrie farmaceutiche, cosmetiche ed alimentari, tra cui i polietilenglicoli (PEG), i poliacrilati ed i poliamminoacidi sintetici.

I polimeri inorganici più importanti sono a base di silicio (silice colloidale, siliconi, polisilani).[3][4][5]

Cenni storici

Il termine "polimero" fu coniato da Jöns Jacob Berzelius, con un'accezione differente dall'attuale. Tale termine può indicare sia i polimeri naturali (tra i quali il caucciù, la cellulosa e il DNA) sia i polimeri sintetizzati in laboratorio (in genere utilizzati per la produzione di materie plastiche). La storia dei polimeri ha quindi inizio molto prima dell'avvento delle materie plastiche, sebbene la commercializzazione delle materie plastiche abbia aumentato notevolmente l'interesse della comunità scientifica verso la scienza e la tecnologia dei polimeri.

I primi studi sui polimeri sintetici si devono a Henri Braconnot nel 1811, il quale ottenne dei composti derivati dalla cellulosa.

Fu il chimico tedesco Hermann Staudinger nel 1920 a ipotizzare la struttura macromolecolare delle materie plastiche.[6] Sempre negli anni venti Wallace Carothers si dedicò allo studio delle reazioni di polimerizzazione.

Nel corso degli anni sono stati svolti molti studi sul comportamento reologico dei polimeri e sulla loro caratterizzazione, nonché sulle metodiche di polimerizzazione. In particolare nel 1963 Karl Ziegler e Giulio Natta ottengono il premio Nobel per la chimica come riconoscimento dei loro studi sui polimeri[6] (in particolare per la scoperta dei cosiddetti "catalizzatori di Ziegler-Natta").

Nel 1974 il premio Nobel per la chimica fu consegnato a Paul Flory, che concentrò i propri studi sulla cinetica delle polimerizzazioni a stadi e polimerizzazioni a catena, sul trasferimento di catena, sugli effetti di volume escluso e sulla teoria di Flory–Huggins delle soluzioni.

Classificazione dei polimeri

I polimeri possono essere classificati in vari modi:

- I polimeri prodotti da monomeri tutti uguali, sono detti **omopolimeri**. Mentre quelli prodotti da monomeri rappresentati da due o più specie chimiche differenti vengono detti **copolimeri**.[7]
- A seconda della loro struttura, possono essere classificati in polimeri lineari, ramificati o reticolati.[8]
- In relazione alle loro proprietà dal punto di vista della deformazione, si differenziano in termoplastici, termoindurenti e elastomeri.
- Esistono polimeri naturali *organici* (ad esempio cellulosa e caucciù), polimeri artificiali, ossia ottenuti dalla modificazione di polimeri naturali (come l'acetato di cellulosa) e polimeri sintetici, ossia polimerizzati artificialmente (ad esempio PVC e PET).
- A seconda del tipo di processo di polimerizzazione da cui sono prodotti si distinguono in "polimeri di addizione" e "polimeri di condensazione".
- In relazione all'omogeneità del peso molecolare si possono distinguere i polimeri *omogenei* da quelli *eterogenei* o *polidispersi*, con quest'ultimi caratterizzati da alta variabilità del peso molecolare medio.

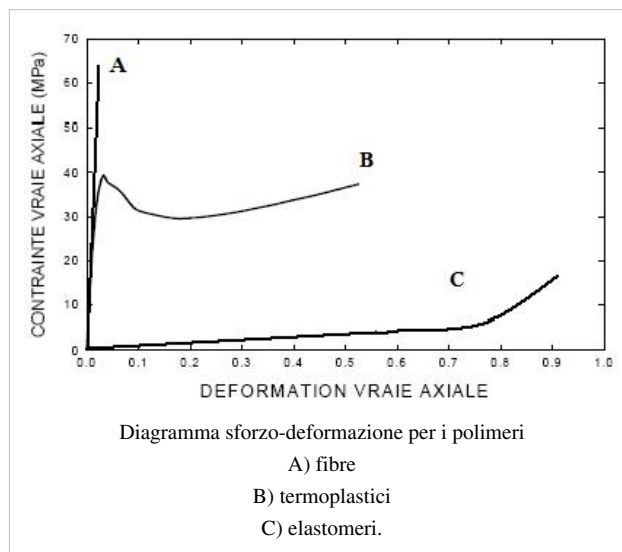
Classificazione dal diagramma sforzo-deformazione

Ogni materiale, in seguito ad uno sforzo risponde con una deformazione, a cui è associata un maggiore o minore allungamento percentuale. Nel caso dei polimeri si distingue tra:

- fibre
- polimeri termoindurenti
- polimeri termoplastici
- elastomeri.

In linea di massima, i polimeri con maggiore cristallinità (fibre) sono più fragili, mentre i polimeri amorfi (elastomeri) sono più duttili e più plastici.

A partire dal diagramma sforzo-deformazione è possibile ricavare i seguenti parametri:

Diagramma sforzo-deformazione per i polimeri
A) fibre
B) termoplastici
C) elastomeri.

- Modulo di elasticità: aumenta all'aumentare della cristallinità del polimero
- Allungamento percentuale alla rottura: diminuisce all'aumentare della cristallinità del polimero
- Tensione di rottura: aumenta all'aumentare della cristallinità del polimero
- Tensione di snervamento: aumenta all'aumentare della cristallinità del polimero.

Classificazione dei polimeri per struttura

La struttura dei polimeri viene definita a vari livelli, tutti tra loro interdipendenti e decisivi nel concorrere a formare le proprietà reologiche del polimero, dalle quali dipendono le applicazioni e gli usi industriali.

Classificazione in base alla struttura chimica

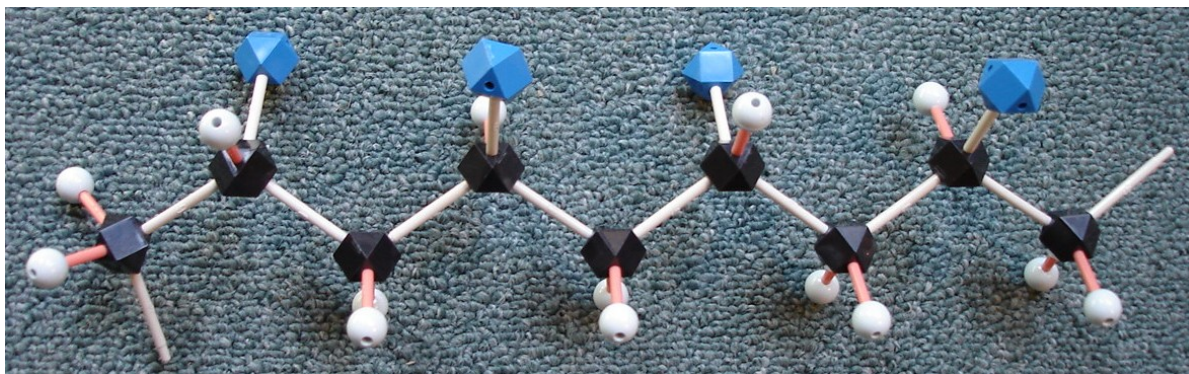
Esclusi i gruppi funzionali direttamente coinvolti nella reazione di polimerizzazione, gli eventuali altri gruppi funzionali presenti nel monomero conservano la loro reattività chimica anche nel polimero. Nel caso dei polimeri biologici (le proteine) le proprietà chimiche dei gruppi disposti lungo la catena polimerica (con le loro affinità, attrazioni e repulsioni) diventano essenziali per modellare la struttura tridimensionale del polimero stesso, struttura da cui dipende l'attività biologica della proteina stessa.

Classificazione in base alla struttura stereochimica

L'assenza o la presenza di una regolarità nella posizione dei gruppi laterali di un polimero rispetto alla catena principale ha un notevole effetto sulle proprietà reologiche del polimero e di conseguenza sulle sue possibili applicazioni industriali. Un polimero i cui gruppi laterali sono distribuiti senza un ordine preciso ha meno probabilità di formare regioni cristalline rispetto ad uno stereochimicamente ordinato.

> Un polimero i cui gruppi laterali sono tutti sul medesimo lato della catena principale viene detto *isotattico*, uno i cui gruppi sono alternati regolarmente sui due lati della catena principale viene detto *sindiotattico* ed uno i cui gruppi laterali sono posizionati a caso *atattico*.

La scoperta di un catalizzatore capace di guidare la polimerizzazione del propilene in modo da dare un polimero isotattico è valsa il premio Nobel a Giulio Natta. L'importanza industriale è notevole, il polipropilene isotattico è una plastica rigida, il polipropilene atattico una gomma pressoché priva di applicazioni pratiche.

Due nuove classi di polimeri sono i polimeri comb e i dendrimeri.

Modello di un polimero sindiotattico

Classificazione in base al peso molecolare

I polimeri (al contrario delle molecole aventi peso molecolare non elevato o delle proteine) non hanno peso molecolare definito, ma variabile in rapporto alla lunghezza della catena polimerica che li costituisce. Lotti di polimeri sono caratterizzati da un parametro tipico di queste sostanze macromolecolari ovvero dall'indice di polidispersità (PI), che tiene conto della distribuzione di pesi molecolari riferibile ad una sintesi.

Si fa inoltre uso del grado di polimerizzazione, che indica il numero di unità ripetitive costituenti il polimero,[9] e che può essere:

- basso: sotto 100 unità ripetitive;
- medio: tra 100 e 1000 unità ripetitive;
- alto: oltre 1000 unità ripetitive.

Dal grado di polimerizzazione dipendono le proprietà fisiche e reologiche del polimero, nonché le possibili applicazioni.

Nel caso in cui il grado di polimerizzazione sia molto basso si parla più propriamente di oligomero (dal greco *"oligos-"*, "pochi").

Polimeri amorfi e semicristallini

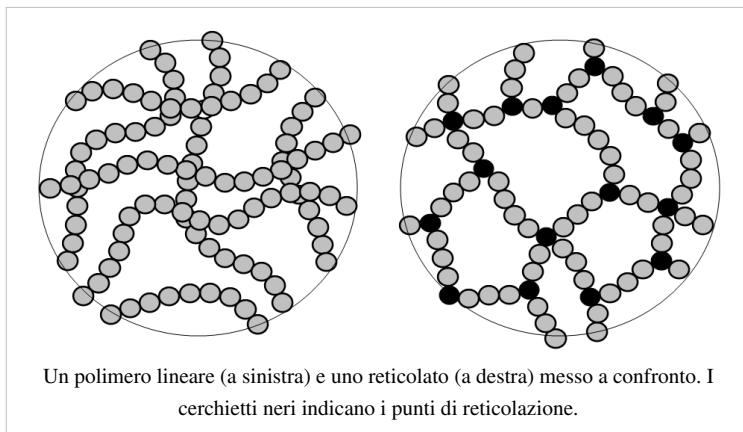
I **polimeri amorfi** sono generalmente resine o gomme. Essi sono fragili al di sotto di una data temperatura (la "temperatura di transizione vetrosa") e fluidi viscosi al di sopra di un'altra (il "punto di scorrimento"). La loro struttura può essere paragonata ad un groviglio disordinato di spaghetti.

Conformazione di un polimero amorfo (a sinistra) e semicristallino (a destra).

I **polimeri semicristallini** sono generalmente plastiche rigide; le catene di polimero, ripiegandosi, riescono a disporre regolarmente loro tratti più o meno lunghi gli uni a fianco degli altri, formando regioni cristalline regolari (dette "cristalliti") che crescono radialmente attorno a "siti di nucleazione", questi possono essere molecole di sostanze capaci di innescare la cristallizzazione ("agenti nucleanti") o altre catene di polimero stirate dal flusso della massa del polimero.

Una situazione intermedia tra i polimeri amorfi e i polimeri semicristallini è rappresentata dai polimeri a cristalli liquidi (*LCP, Liquid-Crystal Polymers*), in cui le molecole mostrano un orientamento comune ma sono libere di scorrere in maniera tra loro indipendente lungo la direzione longitudinale, modificando quindi la loro struttura cristallina.[10]

Polimeri reticolati

Un polimero lineare (a sinistra) e uno reticolato (a destra) messo a confronto. I cerchietti neri indicano i punti di reticolazione.

Un polimero viene detto "reticolato" se esistono almeno due cammini diversi per collegare due punti qualsiasi della sua molecola; in caso contrario viene detto "lineare" o "ramificato", a seconda che sulla catena principale siano innestate o meno catene laterali.

Un polimero reticolato si può ottenere direttamente in fase di reazione, miscelando al monomero principale anche una quantità di un altro monomero simile, ma con più siti reattivi (ad esempio, il co-polimero tra stirene e 1,4-divinilbenzene) oppure può essere reticolato successivamente alla sua sintesi per reazione con un altro composto (ad esempio, la reazione tra lo zolfo ed il polimero del 2-metil-1,3-butadiene, nota come vulcanizzazione).

Un polimero reticolato è generalmente una plastica rigida, che per riscaldamento decompone o brucia, anziché rammollirsi e fondere come un polimero lineare o ramificato.

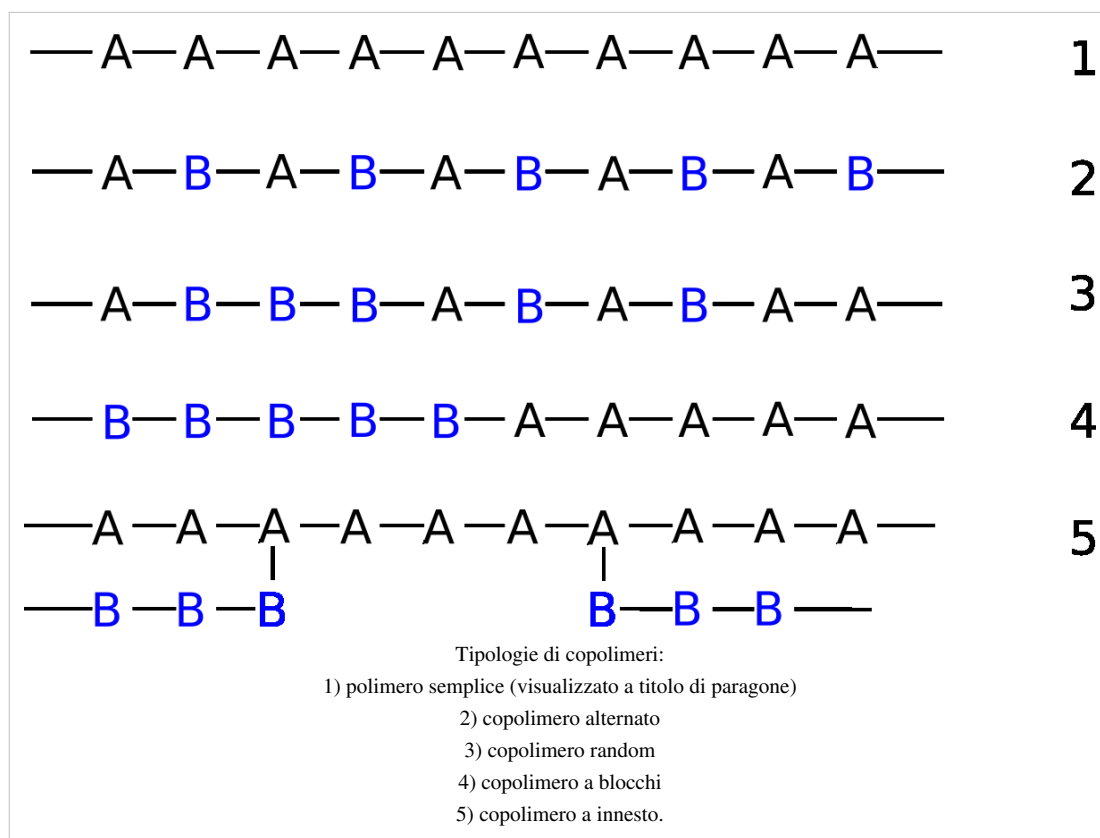
Copolimeri

Quando il polimero è costituita da due unità ripetitive di natura diversa, si dice che esso è un copolimero.

Nell'ipotesi di avere due monomeri, vi sono 4 modi di concatenamento delle unità ripetitive A e B che derivano da tali monomeri:[11]

- random: le unità ripetitive A e B si avvicendano in maniera casuale;
- alternato: se le unità ripetitive si susseguono in coppia, prima A, poi B, poi di nuovo A e così via;
- a blocchi: se le unità ripetitive di uno stesso tipo (A) sono in blocchi che si alternano con i blocchi costituiti dall'altra unità ripetitiva (B);
- a innesto: se le unità ripetitive di uno stesso tipo (A) formano un'unica catena, sulla quale si innestano le catene laterali costituite dalle unità ripetitive del secondo tipo (B).

I copolimeri random, alternati e a blocchi sono copolimeri lineari, mentre i copolimeri a innesto sono polimeri ramificati.

Tipologie di copolimeri:
1) polimero semplice (visualizzato a titolo di paragone)
2) copolimero alternato
3) copolimero random
4) copolimero a blocchi
5) copolimero a innesto.

Elenco di polimeri

In base alle normative DIN 7728 e 16780 (nonché la ISO 1043/1[12]), ad ogni materia plastica è associata una sigla, che la identifica univocamente.

- CA – Acetato di cellulosa
- CAB – Acetobutirrato di cellulosa
- CN – Nitrato di cellulosa
- CP – Propionato di cellulosa
- EP – Epossidi
- MF – Melammina-formaldeide
- PA – Poliammidi
- PAI – Poliammidiimmide
- PAN – Poliacrilonitrile
- PB – Polibutene-1
- PBT – Polibutilentereftalato
- PC – Policarbonato
- PCTFE – Policlorotrifluoroetilene
- PDAP – Polidialliftalato
- PE – Polietilene
- PE-C – Polietilene clorurato
- PEI – Polieterimmide
- PEK – Polieterochetone
- PEEK – Polieteroterchetone
- PES – Polietersolfoni
- PET – Polietilentereftalato
- PF – Fenolformaldeide
- PI – Poliimmide
- PIB – Poliisobutilene
- PMI – Polimetacrilimmide
- PMMA – Polimetilmetacrilato
- PMP – Poli-4-metilpentene-1
- POM – Poliossimetilene, Poliformaldeide, Poliacetale
- PP – Polipropilene
- PPE – Polifeniletere
- PPO – Polifenilenossido
- PPS – Polifenilensolfuro
- PS – Polistirene
- PSU – Polisolfone
- PT – Politiofene
- PTFE – Politetrafluoroetilene (Teflon)
- PUR – Poliuretano
- PVB – Polivinilbutirrale
- PVC – Polivinilcloruro
- PVC-C – Polivinilcloruro clorurato
- PVDC – Polivinildencloruro
- PVDF – Polivinildenfluoruro
- PVF – Polivinilfluoruro
- RC – Cellulosa rigenerata
- SI – Siliconi
- UF – Urea-formaldeide
- UP – Poliestere insaturo
- PDMS – Polidimetilsilossano

Caratterizzazione dei polimeri

La caratterizzazione dei polimeri avviene tramite l'utilizzo di numerose tecniche standardizzate dall'ASTM, SPI e SPE, tra cui (accanto a ciascuna tecnica si indicano le grandezze misurate):[13][14]

- analisi dei gruppi terminali: peso molecolare medio numerico;
- ebulliometria, crioscopia e osmometria: peso molecolare medio numerico;
- *light scattering*: peso molecolare medio ponderale;
- viscosimetria: peso molecolare medio viscometrico;
- cromatografia di esclusione molecolare: distribuzione della massa molare;
- calorimetria differenziale a scansione (DSC) e analisi termica differenziale (DTA): calore di fusione, calore di reazione, calore specifico, temperatura di transizione vetrosa, velocità di cristallizzazione;
- termogravimetria (TG): velocità di reazione, purezza;
- analisi termomeccanica (TMA): coefficiente di espansione termica, modulo elastico, temperatura di rammolimento;
- analisi dinamico-meccanica (DMA): modulo elastico, temperatura di transizione vetrosa;
- test di solubilità;
- test di diffusione e permeabilità;
- microscopio ottico: indice di rifrazione;
- spettrofotometro: riflettanza, trasmittanza;
- test di indice di ossigeno;
- test di resistenza chimica;
- test di resistenza agli agenti atmosferici;
- resistenza a trazione;
- misura della deformazione permanente.

Note

[1] Risultati ricerca - Treccani Portale (http://www.treccani.it/Portale/services/searchTitle.jsp?cercaTesto=polimero&searchIn=V&cercaTestoVis=&x=0&y=0)
[2] Gedde, *op. cit.*, p. 1
[3] Polimeri Inorganici (http://pslc.ws/italian/inorg.htm)
[4] http://chimica-cannizzaro.it/files/le_frontiere_del_silicio.pdf
[5] Brisi, *op. cit.*, pp. 457-458
[6] Microsoft Student, *op. cit.*
[7] Callister, *op. cit.*, p. 451
[8] Callister, *op. cit.*, pp. 455-457
[9] Gedde, *op. cit.*, p. 11
[10] Gedde, *op. cit.*, p. 14
[11] Brisi, *op. cit.*, pp. 433-434
[12] glossary (http://pslc.ws/italian/nomenclatura.htm)
[13] Gedde, *op. cit.*, p. 10
[14] http://chifis.unipv.it/mustarelli/dpp.pdf

Bibliografia

- *Materie plastiche. Microsoft Student 2008 (DVD)* (http://it.encarta.msn.com/encyclopedia_761553604/Materie_plastiche.html), Microsoft Corporation, 2007.
- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, pp. 431-458. ISBN 88-8218-016-6
- Vittorio Villavecchia; Gino Eigenmann, Gino Eigenmann, I. Ubaldini (a cura di), *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata (volume 5° Mangimi-Polistirene)* (http://books.google.it/books?id=rZU5kEeKOEMC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s), Hoepli, 1975. ISBN 88-203-0532-1
- Bernardo Marchese, *Tecnologia dei materiali e chimica applicata* (http://books.google.it/books?id=m4MTd-kkk9UC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s), 2, Liguori Editore Srl, 1975, pp. 405-445. ISBN 88-207-0390-4
- Filippo Cangialosi, *Proprietà e lavorazione delle materie plastiche* (http://books.google.it/books?id=CzBAkfXON2oC&dq=polimeri&lr=&source=gbs_navlinks_s), EuroPass. ISBN 88-89354-00-3
- Arie Ram, *Fundamentals of polymer engineering* (http://books.google.it/books?id=oquPY-e4ypgC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1997. ISBN 0-306-45726-1
- Ronald D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers* (http://books.google.it/books?id=9KFwwpv6bGcC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Wiley-VCH, 2001. ISBN 0-471-24187-3
- Leslie Howard Sperling, *Introduction to physical polymer science* (http://books.google.it/books?id=i7HMbG9MwnIC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), John Wiley and Sons, 2006. ISBN 0-471-70606-X
- Jan C J Bart, *Polymer Additive Analytics: Industrial Practice and Case Studies* (http://books.google.it/books?id=HQ6ZniMlUP4C&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Firenze University Press, 2006. ISBN 88-8453-379-1
- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3
- William D. Callister, *Material Science and Engineering: An Introduction* (http://books.google.it/books?id=hFoEAAAACAAJ&source=gbs_navlinks_s), 5ª ed. (in inglese), John Wiley & Sons Inc, 1999. ISBN 0-471-35243-8

Voci correlate

- Chimica dei polimeri e delle macromolecole
- Dimero
- Grado di polimerizzazione
- Materie plastiche
- Melt flow index
- Monomero
- Nanopolimeri
- Oligomero
- Pentamero
- Polimeri conduttori
- Polimerizzazione
- Rigonfiamento dei polimeri
- Stampaggio di materie plastiche
- Trimero

Altri progetti

- **Wikibooks** contiene testi o manuali: http://it.wikibooks.org/wiki/Chimica industriale/Polimeri
- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polymers
- **Wikizionario** contiene la voce di dizionario: http://it.wiktionary.org/wiki/polimero

Collegamenti esterni

- Polimeri (http://www.dea.uniroma3.it/elchem/Resources/Polimeri_1.pdf)
- La Macrogalleria (http://www.pslc.ws/italian/index.htm)
- I polimeri - Lanterna (http://omero.humnet.unipi.it/matdid/322/0 - polimeri[1].pdf)
- I polimeri - Luca Fambri - Theonis Riccò, Università di Trento (http://www.enco-journal.com/costruzione/fambri.html)
- Processing dei materiali polimerici (http://chifis1.unipv.it/materials/CMS/poli8.pdf)
- Polimeri per il consolidamento dei materiali lapidei (http://omero.humnet.unipi.it/matdid/322/4 - polimeri meccanismi e proprietÃ .pdf)
- Polimeri - win.spazioinfo.com (http://win.spazioinfo.com/public/POLIMERI 2006-2007.pdf)
- Polymers: commodities or specialties? (http://www.eziomartuscelli.net/files/Future.pdf)

Copolimero

Il termine **copolimero** indica tutte quelle macromolecole la cui catena polimerica contiene monomeri (piccole molecole reagenti) di due o più specie differenti.

Talvolta il termine **copolimero** viene utilizzato in senso più stretto per indicare i polimeri ottenuti a partire da monomeri di due specie differenti, mentre il termine **terpolimero** viene utilizzato per indicare polimeri ottenuti a partire da monomeri di tre specie differenti.

Quando invece un polimero è costituito dall'unione di monomeri di un solo tipo, viene detto **omopolimero**.

Classificazione dei copolimeri

Una prima classificazione dei copolimeri si può effettuare in base alla disposizione dei diversi monomeri all'interno della catena polimerica. Se ipotizziamo di avere un copolimero formato da due diversi monomeri che chiameremo A e B si possono presentare i seguenti casi:

- *copolimero alternato*: quando due monomeri sono disposti in modo alternato nella catena polimerica;[1]

```
-A-B-A-B-A-B-...-A-B-
```

- *copolimero statistico o random*: i due monomeri sono presenti nella catena senza un ordine preciso;[1]

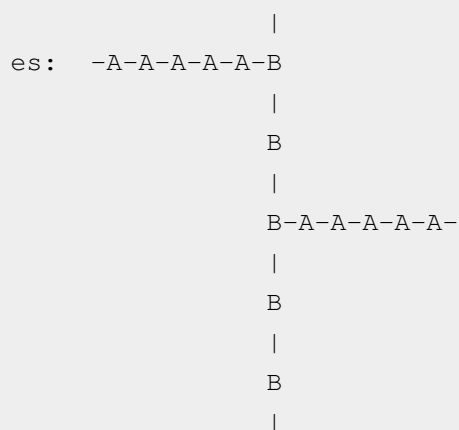
```
..-A-B-B-B-A-A-B-A--B-B-...-A-B-A-A-A-..
```

- *copolimero a blocchi*: in un copolimero a blocchi, tutti i monomeri di un tipo e quelli dell'altro sono raggruppati in due blocchi distinti ma uniti ad un estremo. Un copolimero a blocchi può essere pensato come due omopolimeri uniti alle estremità terminali:[1]

```
-A-...-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-...-B-
```

Un copolimero a blocchi molto diffuso è la gomma SBS. Viene utilizzata per le suole delle scarpe e anche per i battistrada degli pneumatici.

- *copolimero innestato o graft*: si presenta se catene di polimero costituito da monomero di tipo A sono innestate ad una catena di monomero B;[1]

```
                      |
     es:  -A-A-A-A-A-B
                      |
                      B
                      |
                      B-A-A-A-A-A-
                      |
                      B
                      |
                      B
                      |
```

Un copolimero innestato è il polistirene anti-urto la cui sigla è HIPS: *High Impact Polystyrene*. Su una catena principale di polistirene sono innestate catene di polibutadiene. Il polistirene conferisce resistenza al materiale, la gomma polibutadienica ne aumenta la resilienza e ne riduce la fragilità.

Note

[1] Callister, *op. cit.*, pp. 460-461

Bibliografia

- William D. Callister, *Material Science and Engineering: An Introduction* (http://books.google.it/books?id=hFoEAAAACAAJ&source=gbs_navlinks_s), 5ª ed. (in inglese), John Wiley & Sons Inc, 1999. ISBN 0471352438

Voci correlate

- Polimero
- Materie plastiche
- Polimeri comb

Esempi di copolimeri

- Copolimero SAN
- Gomma SBR
- Gomma nitrilica
- Etilene vinil acetato

Esempi di terpolimeri

- Acrilonitrile butadiene stirene
- EPDM

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Copolymers

Monomero

Col termine **monomero** (dal greco *una parte*) in chimica si definisce una molecola semplice dotata di gruppi funzionali tali per cui sia in grado di combinarsi ricorsivamente con altre molecole (identiche a sé o reattivamente complementari a sé) a formare macromolecole.

Per estensione, il termine viene usato anche per identificare l'unità strutturale ripetitiva che forma un polimero (detta più propriamente **"unità ripetitiva"** del polimero).

Il processo di trasformazione del monomero a polimero si chiama polimerizzazione.

Quando i monomeri vengono utilizzati per produrre copolimeri, si utilizza più precisamente il termine **comonomero**.

Esempi di monomeri

Esempi di monomero nel caso di polimerizzazioni per addizione possono essere:

- il cloruro di vinile, da cui ha origine il PVC;
- l'etilene, da cui ha origine il polietilene;
- l'acido cianoacrilico, costituente di alcune colle;
- lo stirene, che per polimerizzazione produce il polistirene;
- l'acrilato di metile, dalla cui polimerizzazione si ottiene il Plexiglas.

Nel caso di polimerizzazioni per condensazione, alcuni esempi sono:

- gli amminoacidi, che biologicamente entrano nella costituzione delle proteine;
- la coppia acido adipico-esametilendiammina, da cui si produce il Nylon 6-6;
- la para-fenilendiammina e l'acido tereftalico, che condensando costituiscono il Kevlar;
- il glicole etilenico con l'acido tereftalico, dalla cui condensazione si produce il PET, il materiale con cui sono fatte le bottiglie di plastica.

Voci correlate

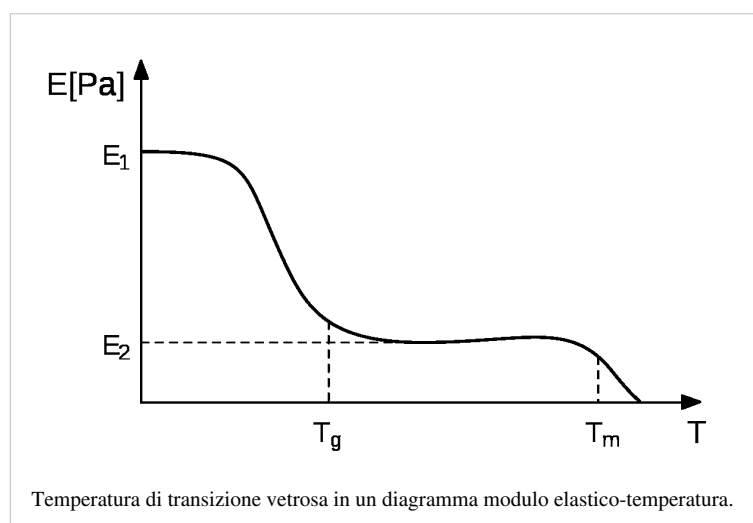
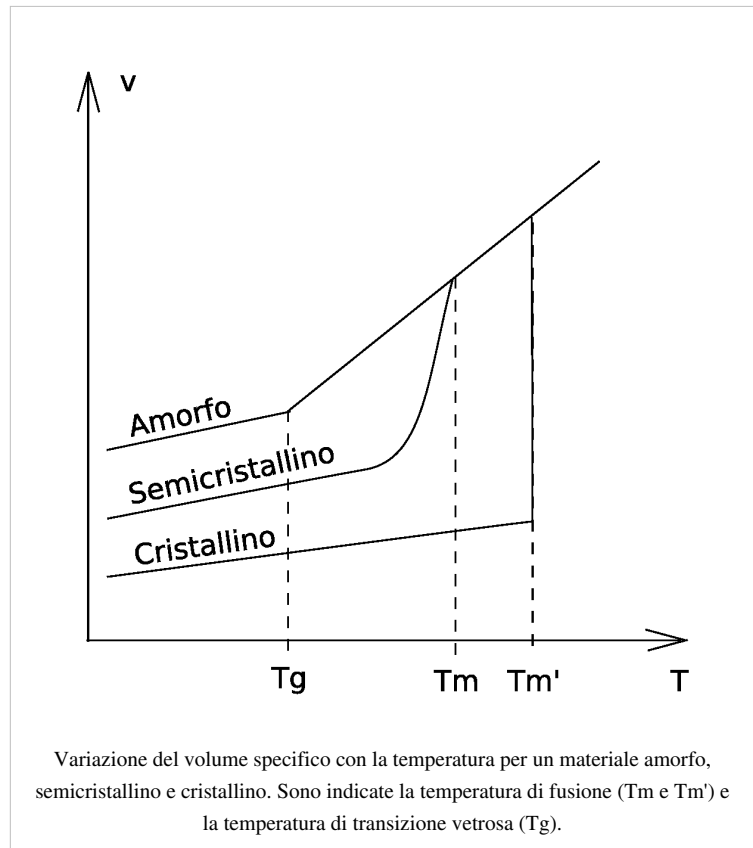
- Dimero
- Trimero
- Pentamero
- Oligomero
- Polimero

Comportamento dei polimeri

Temperatura di transizione vetrosa

La **temperatura di transizione vetrosa**, solitamente indicata col simbolo T_g, rappresenta il valore di temperatura al di sotto della quale un materiale amorfo si comporta da solido vetroso.

La T_g rappresenta la temperatura al di sotto della quale sono congelati i movimenti di contorsione e rotazione di segmenti di molecole di circa 40-50 atomi e i movimenti traslazionali dell'intera molecola e c'è energia sufficiente solo per le vibrazioni degli atomi intorno alle posizioni di equilibrio e per movimenti di pochi atomi appartenenti alla catena principale o di gruppi laterali. Analizzando più in dettaglio il processo implicato, in pratica la temperatura di transizione vetrosa regola la transizione di fase del secondo ordine definita **transizione vetrosa**: fondendo una fase totalmente o parzialmente amorfa, esempi classici sono i vetri e le materie plastiche, è possibile effettuare un successivo sottoraffreddamento che condotto fino al valore di temperatura pari a T_g porta alla formazione di una struttura solida vetrosa.

In pratica la temperatura di transizione vetrosa segna il confine tra lo stato amorfo vetroso e lo stato amorfo *gommoso*, liquido molto rigido e caratterizzato da elevata viscosità. La transizione vetrosa non è una transizione termodinamica, bensì cinetica, alla quale non corrisponde alcun cambiamento nella disposizione degli atomi/molecole nello spazio, come invece avviene nel passaggio di stato da solido cristallino a liquido. Mentre le sostanze vetrose inorganiche o minerali, come la

Variazione del volume specifico con la temperatura per un materiale amorfo, semicristallino e cristallino. Sono indicate la temperatura di fusione (Tm e Tm') e la temperatura di transizione vetrosa (Tg).

Temperatura di transizione vetrosa in un diagramma modulo elastico-temperatura.

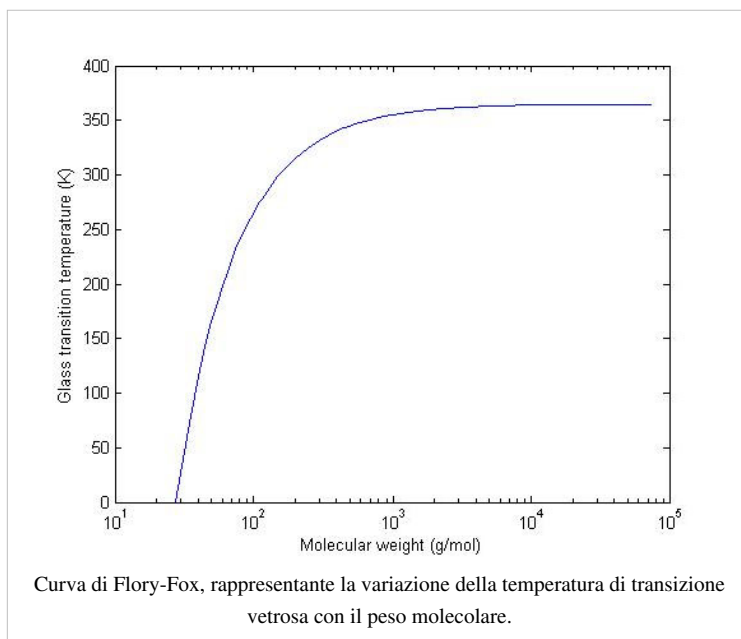
silice, possiedono un determinato valore di T_g, i polimeri termoplastici possono possedere una ulteriore T_g a valore di temperatura inferiore e al disotto della quale diventano rigidi e fragili assumendo facile tendenza a frantumarsi. Inoltre a valori di temperatura maggiori di T_g tali polimeri possiedono elasticità e capacità di subire deformazioni plastiche senza andare incontro a fratture, caratteristica questa che viene sfruttata in ambito tecnologico.

Curva di Flory-Fox, rappresentante la variazione della temperatura di transizione vetrosa con il peso molecolare.

I valori di transizione vetrosa ai quali si fa comunemente riferimento sono in realtà dei valori medi, dipendendo questa grandezza dal gradiente di temperatura con il quale viene effettuato il raffreddamento e per i polimeri anche dalla distribuzione dei pesi molecolari medi. Inoltre la eventuale presenza di additivi è anch'essa in grado di influenzare la T_g.
Alcune sostanze pure dal basso peso molecolare possono possedere anche loro un determinato valore di temperatura di transizione vetrosa al disotto della quale possiedono struttura amorfa. Ad esempio l'acqua possiede T_g = -173 °C e per rapido raffreddamento dell'acqua liquida, in modo da impedire l'organizzazione in strutture cristalline ordinate, fino a un valore pari alla T_g si ottiene il ghiaccio amorfo.

Comuni metodiche utilizzate per la determinazione della temperatura di transizione vetrosa sono la calorimetria differenziale a scansione (DSC) e l'analisi meccanica dinamica (DMA).

Alcuni valori di temperatura di transizione vetrosa

Materiale	T_g (°C)
Polietilene (LDPE)	−125 (è citata anche −30)
Polipropilene (atattico)	−20
Acetato di polivinile (PVAc)	28
Polietilene tereftalato (PET)	79
Alcool polivinilico (PVA)	85
Cloruro di polivinile (PVC)	81
Polistirene	95
Polipropilene (isotattico)	0
Polimetilmetacrilato (atattico)	105
Policarbonato	150
Tellurite	279
Fluoroalluminato	400
Silice	1175

Bibliografia

- Alcuni valori di temperatura di transizione vetrosa di vari polimeri sono disponibili in *Engineered Materials Handbook -- Desk edition* (1995)
- Valori di temperatura di transizione vetrosa per materiali inorganici possono essere consultati su *Handbook of Glass Data* di O.V. Mazurin (1993)

Voci correlate

- Vetrificazione
- Solido
- Liquido
- Punto di fusione
- Punto di rammollimento

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Glass-liquid transitions

Collegamenti esterni

- (**EN**) La transizione vetrosa [1]

Note

[1] http://www.pslc.ws/mactest/tg.htm

Melt flow index

1. RINVIA Melt Flow Index

Rigonfiamento dei polimeri

Il **rigonfiamento dei polimeri** (in inglese *swelling*) è un fenomeno che consiste nell'aumento del volume di un materiale plastico, che può verificarsi:

- durante il processo di estrusione, allo sbocco della filiera;
- sciogliendo il polimero in una soluzione.

Fenomeni di rigonfiamento possono essere vantaggiosamente utilizzati per la realizzazione di cilindri cavi tramite estrusione e per la produzione di gel e idrogel. Essi sono anche alla base dei meccanismi di rilascio di alcuni farmaci.

Rigonfiamento durante l'estrusione

Il fenomeno di rigonfiamento può intervenire durante il processo di estrusione delle materie plastiche; tale fenomeno (chiamato in inglese *die swelling*[1]) è da ricondurre al comportamento viscoelastico dei polimeri[1] e consiste nel recupero parziale della forma e del volume che il polimero aveva prima del passaggio attraverso la filiera.

Fenomeno del rigonfiamento allo sbocco dell'estrusore.

Tale fenomeno è da attribuirsi al rilassamento della struttura molecolare, con conseguente diminuzione dell'entropia posseduta dal sistema. Durante il passaggio attraverso la filiera, il polimero viene compresso, in quanto si ha una diminuzione della sezione di passaggio, ma la portata rimane necessariamente costante, per cui la velocità aumenta (per effetto Venturi).

Durante il fenomeno del rigonfiamento del polimero, nel caso in cui il passaggio attraverso la filiera avvenga in tempi sufficientemente lunghi (ovvero all'aumentare della lunghezza della filiera e della viscosità del polimero[1]), i nodi fisici (*entanglement*) possono sciogliersi. Una volta che il polimero è passato attraverso la filiera, i nodi fisici che non si sono dissolti tendono a riportare il polimero alla sua conformazione iniziale, in modo da minimizzare il contenuto entropico.[2]

Grazie al fenomeno del rigonfiamento è possibile produrre cilindri cavi tramite estrusione.[1] Bisogna inoltre tenere conto di tale effetto durante le operazioni di calandratura, in quanto a seguito del rigonfiamento lo spessore delle lastre ottenute risulta maggiore della distanza tra i due cilindri.[1]

Rigonfiamento in soluzione

Quando un polimero viene sciolto in una soluzione, si stabiliscono delle forze tra i tratti della catena polimerica e il solvente che sono di entità differente rispetto alle forze che i tratti della macromolecola sperimentavano quando si trovavano nel bulk del solido. In particolare, si ha un aumento della distanza testa-coda, che sarà più o meno marcato a seconda di:

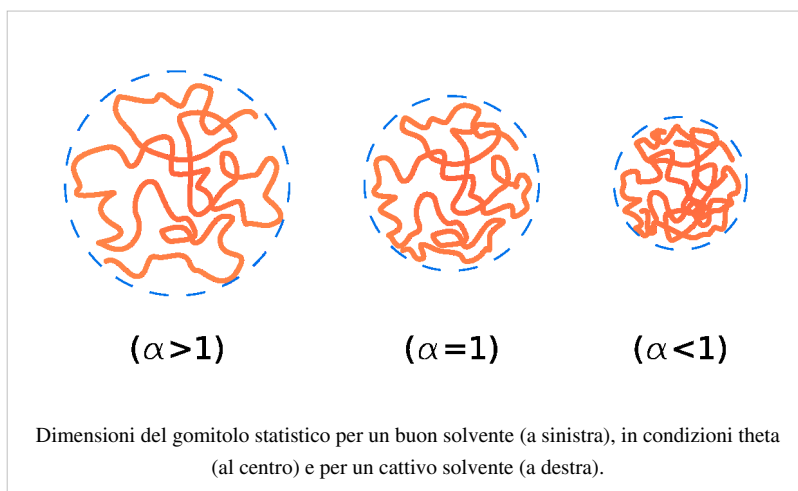
- natura del polimero;
- natura del solvente;
- temperatura.

Considerando il coefficiente di espansione α, si possono avere tre casi differenti, che sono:

- α < 1: condizione di cattivo solvente; il polimero si scioglie con difficoltà nel solvente, per cui il gomitolo statistico rappresentativo del polimero assume un ingombro minore rispetto alla condizioni theta, ovvero si ha un valore minore della distanza quadratica media testa-coda;

Dimensioni del gomitolo statistico per un buon solvente (a sinistra), in condizioni theta (al centro) e per un cattivo solvente (a destra).

- α = 1: condizione theta;
- α > 1: condizione di buon solvente; il polimero si scioglie con facilità nel solvente, per cui il gomitolo statistico rappresentativo del polimero assume un ingombro maggiore rispetto alla condizioni theta, ovvero si ha un valore più elevato della distanza quadratica media testa-coda.

Il fenomeno del rigonfiamento dei polimeri in soluzione è alla base della produzione di gel e idrogel, i quali vengono prodotti mettendo il polimero (in particolare omopolimeri idrofilici o copolimeri insolubili in acqua) in soluzione con acqua.[3] Su tale fenomeno si basa il meccanismo di rilascio di alcuni farmaci.[4]

Note

[1] Cangialosi, *op. cit.*, pp. 75-77
[2] Hiemenz, Paul C., and Tim Lodge. Polymer Chemistry. 2nd ed. New York: CRC, 2007.
[3] http://www.ing.unitn.it/~luttero/materialifunzionali/idrogeli.pdf
[4] http://www3.unisa.it/uploads/1498/tesi_francescal.pdf

Bibliografia

- Filippo Cangialosi, *Proprietà e lavorazione delle materie plastiche* (http://books.google.it/books?id=CzBAkfXON2oC&source=gbs_navlinks_s), EuroPass, 2005. ISBN 8889354003

Voci correlate

- Estrusione

Plastificante

Un **plastificante** è un additivo che migliora la plasticità o fluidità del materiale a cui viene aggiunto. Plastificanti vengono aggiunti a materie plastiche, cementi, calcestruzzi, intonaci e gessi. Alcune sostanze plastificanti sono usate sia per le plastiche che per i cementi, ma l'effetto che producono è leggermente differente.

I plastificanti per cementi vengono usati per ammorbidirli finché sono freschi, migliorandone la lavorabilità, senza che necessariamente vengano alterate le proprietà del cemento dopo l'essicamento.

I plastificanti per intonaci migliorano la stendibilità della miscela e permettono di usare meno acqua, rendendo più rapida l'asciugatura.

I plastificanti per le materie plastiche vengono invece impiegati per aumentare la flessibilità e la lavorabilità dei polimeri.

Per i cementi

I **superplastificanti** o **disperdenti** sono miscele chimiche[1] aggiunte alle miscele di cemento per migliorarne la lavorabilità. Questo permette di limitare la quantità di acqua da aggiungere al cemento, migliorandone la tenacia.

Sono generalmente prodotti da ligninsolfonato, un sottoprodotto dell'industria cartaria. Altri superplastificanti sono prodotti da naftalensolfonati condensati o da melammina solfonata e formaldeide. Devono la loro azione disperdente alla loro natura di polimeri organici recanti un'elevata quantità di cariche elettriche negative: avvolgendosi attorno alle particelle di cemento, fanno sì che queste si respingano a vicenda.

Disperdenti di concezione più recente sono gli eteri policarbossilati (PCE), la cui azione non si basa sulla repulsione elettrostatica, ma sulla repulsione sterica.

Nell'antica Roma, i plastificanti in uso erano latte, grasso e sangue animali[2].

Per le materie plastiche

Nel caso delle materie plastiche, un **plastificante** è una sostanza aggiunta ad un polimero per diminuirne la rigidità in modo da consentirne la lavorazione a temperatura ambiente o a temperature sufficientemente basse tali da non rischiare la degradazione termica del polimero durante la lavorazione.

Esistono numerose classi di sostanze plastificanti, la scelta della sostanza da impiegare dipende dal polimero cui va aggiunta e dal tipo di applicazione finale cui la materia plastica è destinata.

Una sostanza plastificante deve essere completamente miscibile con il polimero, in modo che si incorpori stabilmente e in maniera omogenea nella sua massa e non tenda col tempo a migrare verso la superficie della materia plastica (fenomeno noto col nome di "essudazione"). Deve altresì essere poco o nulla volatile perché lasciando la materia plastica, verrebbe meno il suo effetto; per la stessa ragione occorre anche che la sostanza plastificante resista all'effetto di estrazione che potrebbero esercitare i liquidi con cui la materia plastica verrà a contatto durante l'utilizzo del manufatto (ad esempio, un contenitore per bevande o alimenti).

La sostanza plastificante deve inoltre essere chimicamente inerte nei confronti del polimero (ovvero non reagire con esso), deve essere chimicamente stabile per resistere all'azione del calore e della luce, non deve subire facilmente reazioni di idrolisi o ossidazione da parte dell'umidità o dell'ossigeno ambientali, deve non essere infiammabile - spesso l'aggiunta di un plastificante serve anche a rendere meno infiammabile il polimero stesso - elettricamente isolante, inodore e incolore, quest'ultimo requisito è indispensabile se la materia plastica è destinata alla produzione di pellicole o manufatti trasparenti.

Le sostanze plastificanti e le loro miscele sono moltissime, la loro individuazione e messa a punto è continuo oggetto di ricerca nell'industria; si elencano di seguito alcune classi principali, senza alcuna pretesa di esaustività.

Fosfati organici

Gli esteri organici dell'acido fosforico sono forse la categoria di plastificanti tecnologicamente più anziana; sono apprezzati per la scarsa volatilità e per la loro non infiammabilità.

- tributilfosfato
- tri-2-etilesilfosfato o triottilfosfato
- trifenilfosfato
- tricresilfosfato
- cresildifenilfosfato

Ftalati

Esteri dell'acido ftalico.

- dimetilftalato, dietilftalato
- dibutilftalato
- diamilftalato
- di-2-etilesilftalato o diottilftalato
- dicaprilftalato
- diallilftalato
- cicloesilftalato e dimetilcicloesilftalato
- dimetossietilftalato e dibutossietilftalato

Adipati, sebacati, esteri degli acidi grassi

Esteri dell'acido adipico, dell'acido sebacico e di altri acidi grassi.

- adipato di butile
- adipato di 2-etilesile o adipato di ottile
- adipato di dicicloesile, adipato di metilcicloesile
- sebacato di butile
- sebacato di 2-etilesile o sebacato di ottile
- sebacato di benzile
- stearato di amile

Esteri della glicerina

- diacetato di glicerile
- triacetato di glicerile

Note

[1] Cement Admixture Association (http://www.admixtures.org.uk/publications.asp), 02.04.2008
[2] Cemex Mortars, p. 6 (http://www.cemex.co.uk/re/pdf/lt-admixtures.pdf)

Voci correlate

- Additivo (edilizia)

Polimerizzazione

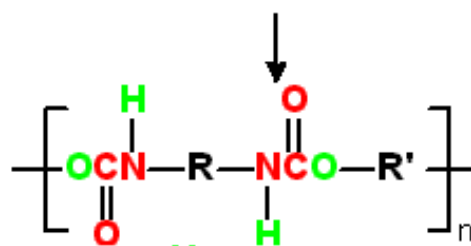
Polimerizzazione

Con il termine **polimerizzazione** si intende la reazione chimica che porta alla formazione di una catena polimerica, ovvero di una molecola costituita da molte parti uguali (detti "monomeri" o "unità ripetitive") che si ripetono in sequenza.

Classificazione per meccanismo di reazione

Nel 1929 i polimeri furono distinti da Wallace Hume Carothers in **polimeri di addizione** e **polimeri di condensazione**, a seconda che la reazione di polimerizzazione produca rispettivamente solo il polimero o anche una specie a basso peso molecolare (chiamata "condensato").[1][2]

$$n\ HOOC{-}R{-}COOH + n\ H_2N{-}R'{-}NH_2 \longrightarrow \left[{-}CO{-}R{-}CO{-}NH{-}R'{-}NH{-} \right]_n + 2\ H_2O$$

Una polimerizzazione per condensazione. Il "condensato" in questo caso è l'acqua

Sintesi di un poliuretano a partire da un di-isocianato e da un diolo. Siccome dalla reazione di polimerizzazioni non vengono prodotti "condensati" (bensì solo catene polimeriche), il poliuretano è un polimero di addizione.

Il poliuretani (polimeri prodotti a partire da un diisocianato e un diolo) sono ad esempio polimeri di addizione.

Più tardi (nel 1953), Paul Flory distinse i polimeri in base al meccanismo di reazione seguito dalla reazione di sintesi dei polimeri.[3] A seconda del meccanismo di reazione, la reazione di polimerizzazione può essere infatti distinta in:

- **polimerizzazione a catena** (in inglese *chain polymerization*)
- **polimerizzazione a stadi** (in inglese *step polymerization*).[4]

I polimeri ottenuti per polimerizzazione a stadi sono in genere polimeri di condensazione, mentre i polimeri ottenuti per polimerizzazione a catena sono in genere polimeri di addizione. Esistono comunque delle eccezioni a questa regola, ad esempio il poliuretano è un polimero di addizione ma la sua produzione avviene tramite polimerizzazione a stadio.[5] Quindi le classi di polimeri secondo la classificazione di Carothers e secondo la classificazione di Flory non coincidono.

Polimerizzazione a catena

Nella polimerizzazione a catena la reazione è innescata dalla formazione di una specie chimica attiva, chiamata iniziatore, che può essere costituita da un radicale, un carbocatione o un carbanione). L'iniziatore somma ricorsivamente su di sé una molecola di monomero, spostando il centro di reattività (l'elettrone spaiato, la carica elettrica) all'estremità della catena a mano a mano che questa cresce. Il processo di produzione di una catena polimerica è suddiviso in 3 fasi: *attivazione*, *propagazione* e *terminazione*.

Rappresentazione della molecola di polietilene, un polimero ottenuto per polimerizzazione a catena. La molecola viene rappresentata dall'unità ripetitiva e un numero *"n"*, che indica il numero di unità ripetitive di cui è composto il polimero.

Un esempio di polimero ottenuto per polimerizzazione a catena è il polietilene.

In presenza di una elevata temperatura o pressione il doppio legame tra gli atomi di carbonio si rompe ed è sostituito con un legame singolo covalente. A ogni atomo di carbonio competeranno quindi 7 elettroni nel livello energetico più esterno. Per soddisfare le richieste di legame, il monomero si combina con altri monomeri di etilene, assicurando così che ogni atomo di carbonio condivida 4 legami covalenti. La polimerizzazione può avvenire grazie alla presenza di un doppio legame covalente tra gli atomi di carbonio nella molecola del reagente. Il legame doppio (assieme al legame triplo) è detto "legame insaturo"; esso è costituito da due legami che hanno forze di legame di entità differenti: il legame σ (più forte) e il legame π (più debole). Dalla rottura del legame π si genera un specie chimica instabile (detto radicale) a cui possono addizionarsi monomeri addizionali, allungando la catena.

La concentrazione di monomero nell'ambiente di reazione nel caso di polimerizzazione a catena diminuisce con velocità costante. La resa per questo tipo di polimerizzazione è elevata, e i polimeri che si ottengono hanno un minore grado di polimerizzazione rispetto a quelli ottenuti nella polimerizzazione a stadi.

Polimerizzazione a stadi

La polimerizzazione a stadi si realizza tra specie chimiche aventi due (o più) estremità reattive (gruppi funzionali), capaci quindi di legarsi le une alle altre, formando lunghe catene per unione di catene più corte. Un esempio di polimero prodotto per polimerizzazione a stadi è il nylon.

Confronto tra polimerizzazione a catena e polimerizzazione a stadi

La tabella seguente mette in risalto le principale differenze che intercorrono tra la polimerizzazione a catena e polimerizzazione a stadi.

	Polimerizzazione a catena	Polimerizzazione a stadi
Centri di reazione	Centri attivi (radicali o ioni)	Gruppi funzionali
Peso molecolare delle catene polimeriche nel tempo	I polimeri ad alto peso molecolare si formano in minore tempo e con conversioni più basse. La concentrazione di monomero decresce nel tempo.	I polimeri ad alto peso molecolare si formano in più tempo (diverse ore) e con conversioni più elevate. La concentrazione di monomero si riduce si riduce molto presto
Numero di catene polimeriche nel tempo	Si ha una fase iniziale di produzione di specie attivate (attivazione), passata la quale avviene l'allungamento delle catene polimeriche (propagazione), che non aumentano di numero durante questa seconda fase. Durante la successiva fase di terminazione si ha infine una diminuzione del numero di catene polimeriche.	Il monomero reagisce immediatamente per formare catene polimeriche che si accrescono a una velocità pressoché costante
Viscosità	Si ha elevata viscosità per la massima parte del processo (a causa dell'elevato peso molecolare delle catene)	Si ha viscosità non elevata per la massima parte del processo (a causa del basso peso molecolare delle catene)
Specie reagenti	Possono reagire solo le specie in cui è presente un centro attivo (radicali o ioni)	Qualunque specie può prendere parte alla reazione, per cui la probabilità di avere reazioni secondarie è maggiore
Assunzioni sulle costanti cinetiche	Tutti i radicali in accrescimento (a prescindere dal loro peso molecolare) hanno uguale costante cinetica[6]	Tutti le catene in accrescimento hanno uguale costante cinetica (a prescindere dal loro peso molecolare), ovvero i gruppi funzionali di tutte le catene hanno uguale reattività[6]
Classificazione di Carothers	In genere si ottengono polimeri di addizione	In genere si ottengono polimeri di condensazione

Classificazione per fasi coinvolte

A livello industriale, esistono 4 differenti metodi di produzione dei polimeri per addizione, che si differenziano a seconda delle fasi coinvolte nel processo:[7]

- **polimerizzazione in massa** (o omogenea)
- **polimerizzazione in soluzione**
- **polimerizzazione in sospensione**
- **polimerizzazione in emulsione**.

Polimerizzazione in massa

Viene utilizzata industrialmente per la produzione di PS, PVC, PMMA, PET, PA-6.6, PE (alta pressione).

Ha come vantaggi l'assenza di solvente (che comporta dei costi, produzione di sostanze inquinanti e deve essere successivamente recuperato), ed il fatto che la polimerizzazione avviene *in situ*, direttamente nello stampo (vantaggioso soprattutto per il PMMA).
I principali svantaggi sono dovuti all'aumento di viscosità (in breve tempo), alla difficoltà di dissipazione del calore che si produce durante la reazione, allo scarso controllo delle variazioni dimensionali (differente densità), ed all'impossibilità di condurre reazioni in cui il solvente ha parte attiva.
Come caratteristica, si ha che l'iniziatore deve essere solubile nel monomero di partenza (la maggior parte dei monomeri è apolare). Per evitare fenomeni di autoaccelerazione si utilizzano trasferitori di catena.

Polimerizzazione in sospensione (micromassa)

Viene usata per PS, PVC, PMMA, reazioni fortemente esotermiche. Per facilitare la rimozione del calore si crea una sospensione in un mezzo disperdente che ha una certa viscosità. Si frammenta il sistema in massa formando perle di qualche mm di diametro. Ogni particella ha comportamento cinetico come il processo in massa.

Vantaggi

- facilità di rimozione del calore.

Svantaggi

- eliminazione degli stabilizzanti;
- agitazione rigorosa.

Come caratteristica, si ha che come disperdente viene usata acqua stabilizzata da caolino, gelatine colloidali ed altri, e ciò è importante anche per la morfologia delle particelle che si ottengono di polimero (separate o coalizzate assieme). L'iniziatore ed il monomero devono essere insolubili in acqua (mezzo disperdente), e l'iniziatore deve essere solubile nel monomero.

Polimerizzazione in soluzione

Viene usata per PE, PP, PVAc, PAN, PA-6.6, polimerizzazioni interfacciali, ioniche. Tutte le polimerizzazioni sterospecifiche (es. Ziegler-Natta) vengono svolte in un solvente idrocarburico.

Vantaggi

- viscosità ridotta e quindi miglior controllo della temperatura;
- possibilità di condurre polimerizzazioni in cui il solvente ha parte attiva.

Svantaggi

- presenza del solvente.

Come caratteristica, si ha che l'iniziatore ed il monomero devono essere solubili nel solvente (polare o apolare).

Polimerizzazione in emulsione

Viene usata per PS, PVC, PVAc.

Vantaggi

- viscosità ridotta
- alta v_p e DP_n contemporaneamente.

Svantaggi

- presenza del tensioattivo (il lattice deve essere coagulato).

Viene effettuata in un sistema disperdente a base acquosa; il monomero non è solubile in acqua, ma lo è l'iniziatore. Questa tecnica permette di ottenere alti PM e alte v_p.
Per una polimerizzazione in emulsione oltre ad acqua, monomero ed iniziatore, è necessario aggiungere un emulsificante, di solito un tensioattivo: quando questo entra in acqua contenente monomero si formano delle micelle, con le teste polari all'esterno e le code apolari all'interno.

Una parte di queste micelle andrà a stabilizzare delle goccioline di monomero (ed in seguito di polimero), comportandosi da reattori; delle grosse gocce invece conterranno solo il monomero, comportandosi da serbatoi. C'è poi una quantità di emulsificante che sta disperso come molecola singola.

L'iniziatore, in fase acquosa, darà origine ai radicali che si muovono per raggiungere le particelle di monomero (goccioline), ed a questo punto avrà inizio la polimerizzazione radicalica.

La polimerizzazione avviene in questo modo:

1. presenza di un certo numero di micelle e gocce serbatoio di monomero. La quantità di micelle che si forma dipende dalla quantità di tensioattivo che deve essere maggiore della concentrazione micellare critica (CMC); le dimensioni sono di 100-200 Ǻ e la concentrazione di 10^{14} micelle/cm^3. L'iniziatore può dare origine a 10^{13} radicali/cm^3, che diffondono quindi nelle micelle nella quantità di 1 radicale ogni 10 secondi. Quando il radicale incontra il monomero nelle micelle inizia la polimerizzazione. Essendoci più micelle reattori rispetto alla gocce serbatoio, l'iniziatore avrà maggiore probabilità di incontrare il monomero nei reattori che nel serbatoio.
2. inizia a formarsi il "serpentello" di polimero e quindi le micelle rigonfiano e le gocce serbatoio continuano per diffusione a rifornire di monomero le micelle. Si ha la formazione di un lattice costituito da queste gocce rigonfiate di monomero/polimero, le quali però tendono a collassate quindi è necessaria una vigorosa agitazione.
3. si ha uno stato stazionario dovuto alla terminazione nella micella in seguito all'arrivo del secondo radicale. Ogni 10 secondi si avrà quindi terminazione (che dura altrettanti 10 secondi). Le micelle sono pertanto attive solo per la metà del tempo, o, viceversa, nello stesso tempo sono attive la metà delle micelle.
4. quando la percentuale di conversione supera il 70%, le gocce serbatoio non riescono più a rifornire di monomero le micelle-reattori e quindi la concentrazione del monomero nel lattice diminuisce, tendendo a diminuire la v_p.

Copolimerizzazione

È la reazione con cui si formano macromolecole caratterizzate da almeno 2 o più differenti unità ripetitive che non si legano secondo una sequenza obbligatoria. I copolimeri possono essere a blocchi, a innesto, alternati o casuali.

Note

[1] W. H. Carothers, "Journal of American Chemical Society", 1929, 51, 2548

[2] Paul J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" (http://books.google.com/books?id=CQ0EbEkT5R0C&pg=PA37&lpg=PA37&dq=Carothers+polymer+addition+condensation&source=bl&ots=13v-5Uxvju&sig=h1RcDqB_plK0WR__xwxwjuLybC4&hl=it&ei=wdJUSuKSKY2angPIt4SMDA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1), Cornell University Press, 1953, p.39. ISBN 0-8014-0134-8

[3] Susan E. M. Selke, John D. Culter, Ruben J. Hernandez, "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations" (http://books.google.com/books?id=1aM9n0hovOoC&dq=Flory+polymer+addition+condensation&hl=it), Hanser, 2004, p.29. ISBN 1-56990-372-7

[4] In genere i polimeri di condensazione vengono prodotti tramite polimerizzazione a stadio mentre i polimeri di addizione vengono prodotti tramite polimerizzazione a catena, ma esistono numerose eccezioni.

[5] Brisi, *op. cit.*, pp. 435

[6] Queste assunzioni a rigore non sarebbero valide per le catene con un basso numero di unità ripetitive (oligomeri), ma siccome nell'ambiente di reazione questi hanno una concentrazione più bassa delle catene polimeriche in accrescimento, si può trascurare la loro presenza.

[7] Brisi, *op. cit.*, pp. 435-436

Bibliografia

- Hamielec, Archie E., Hidetaka Tobita (2000). *Polymerization Processes* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_305 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_305).
- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, pp. 431-458. ISBN 88-8218-016-6
- Vittorio Villavecchia; Gino Eigenmann, Gino Eigenmann, I. Ubaldini (a cura di), *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata (volume 5° Mangimi-Polistirene)* (http://books.google.it/books?id=rZU5kEeKOEMC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s), Hoepli, 1975. ISBN 88-203-0532-1
- Bernardo Marchese, *Tecnologia dei materiali e chimica applicata* (http://books.google.it/books?id=m4MTd-kkk9UC&printsec=frontcover&source=gbs_navlinks_s), 2, Liguori Editore Srl, 1975, pp. 405-445. ISBN 88-207-0390-4

- Filippo Cangialosi, *Proprietà e lavorazione delle materie plastiche* (http://books.google.it/books?id=CzBAkfXON2oC&dq=polimeri&lr=&source=gbs_navlinks_s), EuroPass. ISBN 88-89354-00-3
- Arie Ram, *Fundamentals of polymer engineering* (http://books.google.it/books?id=oquPY-e4ypgC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1997. ISBN 0-306-45726-1
- Ronald D. Archer, *Inorganic and Organometallic Polymers* (http://books.google.it/books?id=9KFwwpv6bGcC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Wiley-VCH, 2001. ISBN 0-471-24187-3
- Leslie Howard Sperling, *Introduction to physical polymer science* (http://books.google.it/books?id=i7HMbG9MwnIC&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), John Wiley and Sons, 2006. ISBN 0-471-70606-X
- Jan C J Bart, *Polymer Additive Analytics: Industrial Practice and Case Studies* (http://books.google.it/books?id=HQ6ZniMlUP4C&dq=polymer&lr=&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Firenze University Press, 2006. ISBN 88-8453-379-1
- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3

Voci correlate

- Polimero
- Chimica dei polimeri e delle macromolecole
- Materie plastiche
- Melt flow index
- Stampaggio di materie plastiche
- Grado di polimerizzazione

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polymerization
- **Wikizionario** contiene la voce di dizionario: http://it.wiktionary.org/wiki/polimerizzazione

Collegamenti esterni

- Processi di polimerizzazione (http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/scienze_della_terra/enciclopedia/italiano_vol_5/369_388__x6_4_Processi_x_ita.pdf)
- Processing dei materiali polimerici (http://chifis1.unipv.it/materials/CMS/poli8.pdf)

Polimerizzazione a catena

La **polimerizzazione a catena** è una delle due grandi classi distinte di reazioni di polimerizzazione proposte da Paul Flory nel 1953; l'altra è la polimerizzazione a stadi.[1]

La polimerizzazione a catena avviene per addizioni successive, e in genere non sono presenti sottoprodotti, quindi, seguendo la precedente classificazione di Wallace Hume Carothers (del 1929), si tratta in genere di una **polimerizzazione per addizione**.[2][3] Esistono comunque delle eccezioni; ad esempio il poliuretano è un polimero di addizione, ma la sua produzione avviene tramite polimerizzazione a stadio.

Questo tipo di polimerizzazione è detto *a catena* perché ogni passaggio dipende da quello precedente, e permette quello successivo.

In questo genere di reazioni sono coinvolti per lo più monomeri vinilici, ovvero monomeri in cui è presente un doppio legame C=C; sono tuttavia possibili polimerizzazioni a catena anche con monomeri di altro tipo (come ad esempio gli eteri ciclici).
Si possono avere diverse tipologie di polimerizzazione a catena, a secondo della tipologia della specie attiva:

- **polimerizzazione radicalica**
- **polimerizzazione cationica**
- **polimerizzazione anionica**

Nella polimerizzazione radicalica (detta anche poliaddizione radicalica) le molecole reattive sono dei radicali, mentre nelle polimerizzazioni cationiche e anioniche le molecole reattive sono rispettivamente dei carbocationi e carbanioni. Si differenziano per la modalità di scissione del legame.

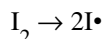
Polimerizzazioni radicaliche

La polimerizzazione avviene secondo il seguente schema:

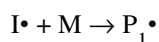
1. attivazione;
2. propagazione;
3. terminazione.

Attivazione

Nel processo di attivazione viene creato un radicale libero partendo da un iniziatore. L'iniziatore è una molecola in grado di decomporsi tramite la rottura omolitica di un legame, con la relativa formazione del radicale, secondo una reazione del tipo:

$$I_2 \rightarrow 2I\bullet$$

In cui con I_2 si indica l'iniziatore e con I• si indica il radicale.

Il radicale (I•) presenta una notevole reattività, per cui può unirsi ad un monomero (M) portando alla formazione di un radicale primario ($P_1\bullet$):

$$I\bullet + M \rightarrow P_1\bullet$$

L'attivazione di una molecola può avvenire per via termica (decomposizione termica), per via chimica o per radiazione elettromagnetica. La reazione di generazione dei radicali è una reazione lenta, perché porta alla formazione di un composto instabile. L'inizializzazione è influenzata dalla temperatura la velocità dell'intero processo di polimerizzazione è in genere controllata dalla sola reazione chimica di attivazione: infatti le altre reazioni sono relativamente veloci e non vengono influenzate dalla temperatura. Per il cosiddetto "principio di Flory", si ipotizza che tutte le reazioni di propagazione avvengano con la stessa velocità.

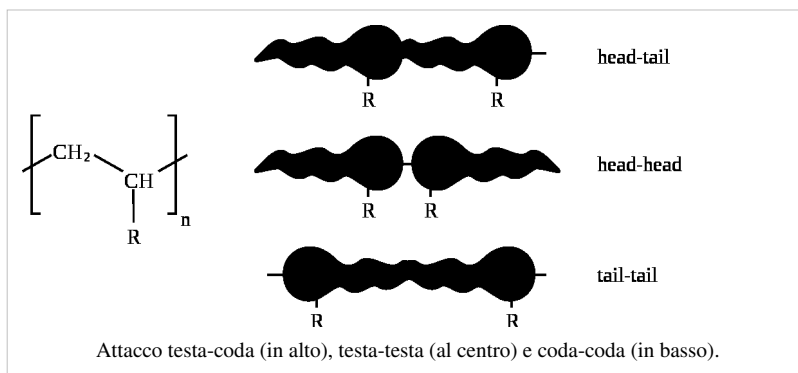
Il **fattore di efficienza radicalica** determina l'efficienza dei radicali in una reazione, e si esprime come il rapporto tra il numero di radicali efficaci ed il numero totale di radicali. Di norma il suo valore varia da 0,3 a 0,8.

Propagazione

Nel processo di propagazione, il radicale primario (P_1•) reagisce con più monomeri successivamente, formando un radicale composto da un numero di unità ripetitive (dette anche "monomeri") più elevate, secondo una reazione del tipo:

$$P_1\bullet + nM \rightarrow P_n\bullet$$

in cui "n" è il numero di monomeri che si addizionano alla catena e P_n• rappresenta una catena composta da un numero "n" di unità ripetitive.

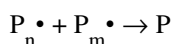
Attacco testa-coda (in alto), testa-testa (al centro) e coda-coda (in basso).

L'attacco può avvenire secondo differenti tipologie:

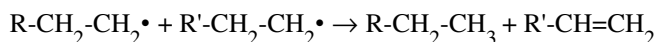
- attacco testa-coda
- attacco testa-testa
- attacco coda-coda

Il polimero prodotto presenterà isotatticità solo nel caso in cui la propagazione avvenga attraverso l'attacco testa-coda.

Terminazione

Durante il processo di terminazione una catena polimerica che si era accresciuta durante il processo di propagazione (P_n•) incontra un'altra catena polimerica anch'essa in fase di propagazione (P_m•), e dalla reazione di questi due radicali si ha la formazione di un polimero (P) con un numero di unità ripetitive pari alla somma (m+n) delle unità ripetitive che componevano le singole catene. La reazione di terminazione si può quindi schematizzare come segue:

$$P_n\bullet + P_m\bullet \rightarrow P$$

La reazione precedente corrisponde ad una reazione di **terminazione per accoppiamento** (in inglese *combination* o *coupling*). Esiste anche la possibilità che due catene reagiscono in una reazione di **terminazione per disproporzionamento** (in inglese *disproportionation*), dando luogo alla formazione di catene aventi un doppio legame (o "insaturazione") terminale:

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet + R'\text{-}CH_2\text{-}CH_2\bullet \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + R'\text{-}CH{=}CH_2$$

Ogni ciclo di attivazione-propagazione-terminazione è riferito ad una molecola di polimero, per cui in un determinato istante si realizzeranno più cicli di questo tipo all'interno dell'ambiente di reazione.

Effetto gel e autoaccelerazione

Si intende per **effetto gel** (noto anche come **effetto Trommsdorff-Norrish**) una condizione che si può verificare durante una polimerizzazione a catena radicalica, in cui il sistema che contiene il polimero aumenta considerevolmente la propria viscosità (in una regione localizzata dell'ambiente di reazione).

L'effetto gel è caratterizzato dalla crescita delle catene polimeriche, che arrivano ad avere un numero elevatissimo di unità ripetitive (detti monomeri), che in questa condizione si assume pari a infinito. Il limite di condizioni oltre il quale si presenta l'effetto gel viene detto **punto di gel**.

L'effetto gel si riscontra più spesso nelle polimerizzazioni in massa (cioè omogenee), mentre è meno evidente nelle polimerizzazioni eterogenee.

A causa dell'effetto gel si ha un aumento improvviso della conversione e del peso molecolare del polimero: questo fenomeno è detto **autoaccelerazione**. Nel caso in cui il controllo della temperatura non è adeguato la reazione può auto-esaltarsi, in quanto il calore prodotto dalla reazione favorisce ulteriormente l'avanzare della reazione stessa. Si ha di conseguenza un aumento improvviso della temperatura del sistema che può portare a condizioni di runaway, ovvero di instabilità del sistema, con il rischio di danneggiamento o peggio esplosione del reattore chimico. Se invece il controllo della temperatura è adeguato (ovvero il calore della reazione viene smaltito in maniera efficace), l'autoaccelerazione può avvenire in condizioni di isotermicità, quindi senza rischio per le apparecchiature.

Norrish, Smith e Trommsdorff, e in seguito Schultz e Harborth, hanno attribuito la causa del fenomeno di autoaccelerazione ad una diminuzione della velocità di reazione di terminazione, che deriva dal fatto che all'aumentare della viscosità le catene polimeriche diffondono più lentamente nel mezzo che le circonda, per cui i radicali collidono tra di loro con minore frequenza: questo vuol dire che le catene polimeriche continuano ad accrescersi in continuazione, consumando monomero (la cui diffusione, avendo il monomero un peso molecolare molto minore delle catene in accrescimento, è poco influenzato dall'aumento della viscosità), fino a raggiungere pesi molecolari elevatissimi. Allo stesso tempo aumenta la concentrazione di catene polimeriche attive (cioè che hanno funzione di radicale).

Monomeri

La maggior parte dei monomeri coinvolti nelle polimerizzazioni radicaliche sono di tipo vinilico; altre tipologie coinvolte sono i monomeri carbonilici e ciclici.

Vinilici:

- etilene
- propilene
- isobutene
- butadiene
- isoprene
- stirene
- α-metilstirene
- acrilato di metile
- metacrilato di metile
- acrilonitrile
- acetato di vinile
- cloruro di vinile
- tetrafluoroetilene
- cloroprene

Carbonilici e ciclici:

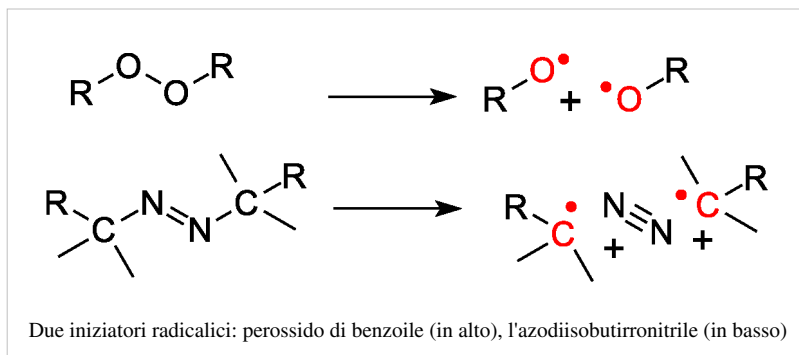
- aldeidi

- epossidi
- epicloridrina
- triossano.

Iniziatori

Gli iniziatori di queste reazioni si possono suddividere in base alla loro maggiore solubilità in acqua o in solventi organici.

- Tra gli iniziatori solubili in solventi organici, i più usati sono il perossido di benzoile (BPO), l'azodiisobutirronitrile (AIBN) e gli idroperossidi.

Due iniziatori radicalici: perossido di benzoile (in alto), l'azodiisobutirronitrile (in basso)

- Tra quelli solubili in acqua c'è il reattivo di Fenton, che sfrutta la reazione redox tra il persolfato ed il bisolfito (o metabisolfito) catalizzata da ioni Fe^{3+}.
- Altri tipi di iniziatori sono quelli attivati per via termica o con radiazioni.

Polimerizzazioni ioniche

Anche questo tipo di polimerizzazioni hanno meccanismo a catena, ma la velocità di polimerizzazione è maggiore di quella radicalica. Questo poiché in quelle radicaliche si deve generare l'iniziatore (reazione lenta), e quando parte la polimerizzazione non tutti i radicali sono attivi. Invece in quelle ioniche gli ioni appena introdotti sono subito tutti attivi (questo perché di solito si tratta di acidi forti completamente dissociati). Quindi l'iniziatore forma immediatamente ed al 100 % la specie attiva.
Inoltre queste polimerizzazioni presentano stereospecificità elevata e dipendente dal solvente. La specie propagante è accompagnata da un controione di carica opposta, più o meno separato a seconda del solvente.
Infine non è possibile avere la terminazione per accoppiamento poiché le specie che propagano portano carica dello stesso segno.

Note

[1] Susan E. M. Selke, John D. Culter, Ruben J. Hernandez, "Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations" (http://books.google.com/books?id=1aM9n0hovOoC&dq=Flory+polymer+addition+condensation&hl=it), Hanser, 2004, p.29. ISBN 1569903727
[2] W. H. Carothers, "Journal of American Chemical Society", 1929, 51, 2548
[3] Paul J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" (http://books.google.com/books?id=CQ0EbEkT5R0C&pg=PA37&lpg=PA37&dq=Carothers+polymer+addition+condensation&source=bl&ots=13v-5Uxvju&sig=h1RcDqB_plK0WR__xwxwjuLybC4&hl=it&ei=wdJUSuKSKY2angPIt4SMDA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1), Cornell University Press, 1953, p.39. ISBN 0801401348

Bibliografia

- Hamielec, Archie E., Hidetaka Tobita (2000). *Polymerization Processes* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_305 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_305).
- Alger, Mark. Polymer Science Dictionary. New York: Elsevier Applied Science, 1989. 28.
- Chekal, Brian P. Understanding the Roles of Chemically-Controlled and Diffusion-Limited Processes in Determining the Severity of Autoacceleration Behavior in Free Radical Polymerization. Diss. Northwestern, 2002. 2002.

- Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell UP, 1953. 124-129.
- Dvornic, Petar R., and Jacovic S. Milhailo. "The Viscosity Effect on Autoacceleration of the Rate of Free Radical Polymerization." Wiley InterScience. 6 Dec. 2007.

Voci correlate

- Reazione a catena
- Polimerizzazione
- Polimerizzazione a stadi

Polimerizzazione a stadi

La **polimerizzazione a stadi** è una delle due grandi classi distinte di reazioni di polimerizzazione; l'altra è la polimerizzazione a catena.

La polimerizzazione a stadi è spesso una **polimerizzazione per condensazione** (cioè con espulsione di una molecola a basso peso molecolare, detta "condensato"), ma esistono delle eccezioni; ad esempio il poliuretano è un polimero di addizione, ma la sua produzione avviene tramite polimerizzazione a stadio.

Rappresentazione schematica del processo di polimerizzazione a stadi (in nero sono evidenziate le catene in crescita, in bianco i monomeri).

Nelle polimerizzazioni a stadi si ha che:

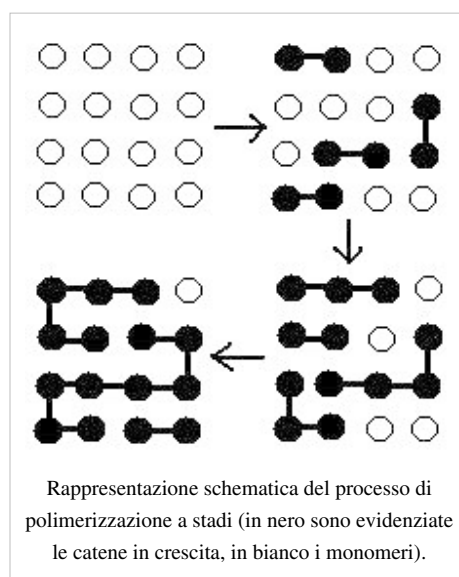
- le reazioni di inizio e di propagazione avvengono con circa la stessa velocità ($k_i \approx k_p$); non si ha bisogno di attivare il sistema con un iniziatore;
- la macromolecola (con elevato grado di polimerizzazione) si forma in un tempo relativamente lungo, all'inizio della polimerizzazione si hanno oligomeri;
- il grado di polimerizzazione aumenta nel tempo ma la conversione a polimero rimane costante (il monomero sparisce subito).

Nella polimerizzazione a stadi vengono coinvolti monomeri di tipo A-A/B-B o A-B, dove A e B sono gruppi complementari; tali monomeri possono essere *bi-* o *poli-*funzionali (cioè aventi due o più gruppi funzionali). Nel caso in cui ogni molecola abbia più di due gruppi funzionali sussiste la possibilità di creare dei polimeri non lineari.

Nei polimeri che si formano i gruppi risultanti (ad esempio gruppo estereo) sono nella catena principale.

Classificazione di Carothers

Le reazioni chimiche coinvolte nella polimerizzazione a stadi, secondo la classificazione di Carothers, possono essere:[1][2]

- condensazione: avviene con quasi tutti i gruppi funzionali per liberazione di una molecola a basso peso molecolare (chiamata "condensato");
- addizione al doppio legame: avviene solo con isocianati; non si ha liberazione di una piccola molecola, bensì l'unico prodotto della reazione di polimerizzazione è il polimero (questo però non esclude che si producano altri composti, ad esempio a causa di reazioni concorrenti o consecutive).

Esempi di polimerizzazioni a stadi

Le principali reazioni di polimerizzazione a stadi sono le seguenti:

- derivati di acidi carbossilici + alcoli → poliesteri
- derivati di acidi carbossilici + ammine → poliammidii
- acido carbonico + fenolo → policarbonati
- aldeidi + alcoli → poliacetali
- aldeidi + fenolo → resine fenoliche
- aldeidi + urea → resine ureiche
- aldeidi + melammina → resine melamminiche
- epossidi + ammine → resine epossidiche
- epossidi + anidridi → resine epossidiche
- isocianati + alcoli → poliuretani
- clorosilani → siliconi

L'epossido è un gruppo molto reattivo perché ha un'alta tensione angolare e sottrae un idrogeno alle ammine e alle anidridi, formando le resine epossidiche, (che sono tecnopolimeri utilizzati in ambito aeronautico).

Le resine fenoliche rappresentano il primo polimero sintetizzato in laboratorio (bachelite). Le resine fenoliche hanno il vantaggio di resistere molto bene al fuoco, più delle resine epossidiche.

Il gruppo isocianato è anch'esso molto reattivo, ma tra tutti i gruppi possibili reagisce prevalentemente con gli alcoli.

Ramificazioni

I dendrimeri hanno struttura regolare e vengono sintetizzati in più stadi; i sistemi iper-reticolati hanno invece struttura irregolare e vengono sintetizzati per reticolazione di un sistema del tipo AB_2 (sintesi mono-stadio). Questi due sistemi, rispetto ai sistemi lineari, hanno differenti caratteristiche, tra cui:

- maggiore solubilità nei solventi comuni (nei dendrimeri dipende dai gruppi termici);
- minore viscosità del fuso ed in soluzione (formazione di aggrovigliamenti)
- minore raggio idrodinamico
- diversa temperatura di transizione vetrosa (T_g) e scarsa capacità di cristallizzare.

Reticolazioni

Le reticolazioni vincolano le catene polimeriche da 2 estremità e le uniscono su piani differenti con diversi legami:

- legami primari (reazione chimica): reticolazione permanente;
- legami secondari (cristalliti): reticolazione fisica, reversibile;
- "aggrovigliamenti" di molecole.

Le reticolazioni possono essere inoltre suddivise in:

- *fitte* (comportamento duro, fragile)
- *lasche* (comportamento elastico).

Un polimero lineare (a sinistra) e uno reticolato (a destra) messo a confronto. I cerchietti neri indicano i punti di reticolazione.

Le reticolazioni chimiche si possono ottenere da monomeri "polifunzionali" (cioè contenenti più di due gruppi funzionali) oppure da reazioni secondarie.

Note

[1] W. H. Carothers, "Journal of American Chemical Society", 1929, 51, 2548
[2] Paul J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" (http://books.google.com/books?id=CQ0EbEkT5R0C&pg=PA37&lpg=PA37&dq=Carothers+polymer+addition+condensation&source=bl&ots=13v-5Uxvju&sig=h1RcDqB_plK0WR__xwxwjuLybC4&hl=it&ei=wdJUSuKSKY2angPIt4SMDA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1), Cornell University Press, 1953, p.39. ISBN 0801401348

Bibliografia

- Hamielec, Archie E., Hidetaka Tobita (2000). *Polymerization Processes* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_305 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_305).

Voci correlate

- Polimero
- Polimerizzazione
- Polimerizzazione a catena

Polimerizzazione in emulsione

La **polimerizzazione in emulsione** è un tipo di polimerizzazione a catena radicalica in cui l'ambiente di reazione è inizialmente costituito da un monomero, un solvente (in genere acqua) e un tensioattivo. Il tensioattivo ha lo scopo di stabilizzare la formazione di piccole goccioline di monomero, che costituiscono la fase dispersa del sistema, mentre il solvente acquoso costituisce la fase continua. Possono inoltre essere presenti degli agenti emulsificanti o stabilizzanti, quali alcool polivinilici oppure idrossietilcellulosa.

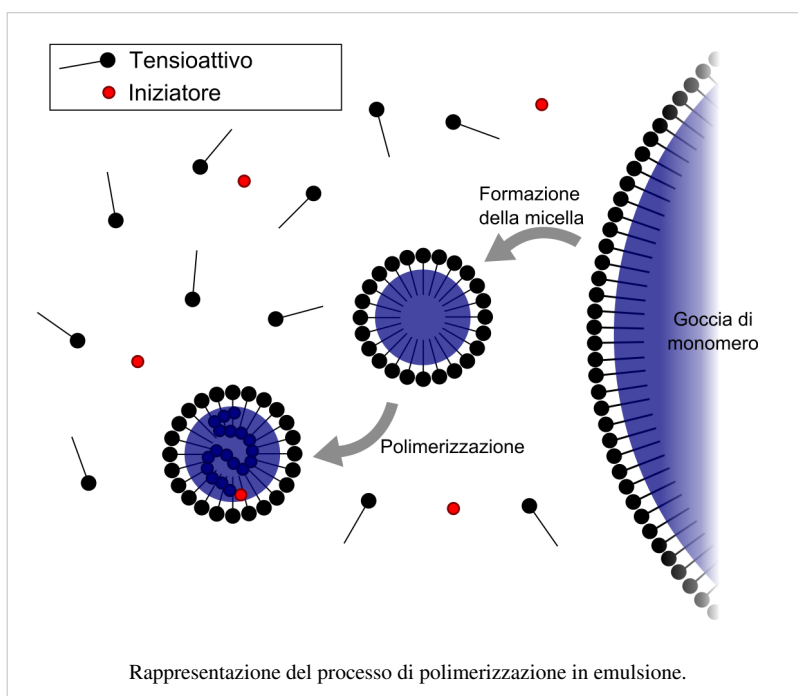
I risultati della prima reazione di polimerizzazione in emulsione furono pubblicati nel 1927 da Ray P. Dinsmore.[1]

Meccanismo

I primi studi per spiegare nel dettaglio il meccanismo della polimerizzazione in emulsione risalgono al 1940, ad opera di Smith e Ewart,[2] e Harkins.[3]

Rappresentazione del processo di polimerizzazione in emulsione.

Secondo la **teoria di Smith-Ewart-Harkins** la polimerizzazione in emulsione avviene attraverso le seguenti fasi:

- il monomero viene disperso o emulsionificato in una soluzione costituita acquosa contenente il tensioattivo, formando grosse gocce di monomero circondate dal solvente (acqua);
- il tensioattivo in eccesso forma delle micelle nell'acqua;
- piccole quantità di monomero diffondono dall'acqua all'interno delle micelle;

- viene introdotto un iniziatore che reagisce con il monomero contenuto all'interno delle micelle; siccome l'area totale della superficie delle tantissime micelle è maggiore dell'area delle poche gocce di dimensioni maggiori di monomero, l'iniziatore diffonderà prevalentemente all'interno delle micelle;
- propagazione della polimerizzazione all'interno delle micelle (con allungamento della catena polimerica);
- terminazione del processo di polimerizzazione all'interno delle micelle;
- altro monomero o iniziatore può essere introdotto all'interno del sistema, in modo da continuare il processo.

Il prodotto finale del processo, talvolta chiamato impropriamente "emulsione", è in realtà una dispersione.

La teoria di Smith-Ewart-Harkins non prevede il caso in cui il monomero è parzialmente solubile in acqua (come avviene nel caso del metilmetacrilato o del vinilacetato), in questo caso si può avere nucleazione omogenea, ovvero il polimero può formarsi anche in assenza di tensioattivo.[4]

Vantaggi e svantaggi

Vantaggi

- nella polimerizzazione in emulsione si hanno elevate velocità di polimerizzazione e si ottengono molecole ad elevato peso molecolare;
- la presenza dell'acqua come solvente assicura una rimozione del calore di reazione piuttosto efficiente;
- siccome il polimero viene circondato dal tensioattivo, la viscosità del sistema non si discosta molto da quella dell'acqua, e in questa maniera non si va incontro all'effetto gel;
- nel caso in cui il prodotto finale è l'emulsione stessa, non si ha bisogno di ulteriori operazioni di separazione;
- non si ha la formazione di composti organici volatili.

Svantaggi

- il tensioattivo e gli altri additivi aggiunti durante il processo di polimerizzazione non sono facilmente separabili dal prodotto finale;
- nel caso in cui il prodotto finale è il polimero solido, è necessario fornire una elevata quantità di calore per allontanare l'acqua dall'emulsione.

Polimeri per emulsione

Ecco una lista di polimeri ottenibili tramite il processo di polimerizzazione per emulsione:[5]

- polivinilacetato (PVAc)
- policloroprene
- poliacrilati
- polivinilcloruro (PVC)[6][7]
- poliacrilammide
- copolimeri del polistirene
- polibutadiene
- poliacrilonitrile (PAN)
- politetrafluoroetilene (PTFE)[8]

Note

[1] http://www.google.com/patents?id=wWRbAAAAEBAJ&printsec=abstract&zoom=4
[2] Smith, W. V.; Ewart, R. H. *J. Chem. Phys.*, (1948), **16**, 592.
[3] Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.*, (1947), **69**, 1428.
[4] Fitch, R. M. *Polymer Colloids*, Plenum, NY 1971.
[5] Polimerizzazione in emulsione (http://www.gianniberti.it/Editoriali/Polimeri_in_Emulsione/emulsioni.html)
[6] Antonio Turco, *Nuovissimo ricettario chimico* (http://books.google.com/books?id=V9GvpR79iAkC&hl=it&source=gbs_navlinks_s), 3, Hoepli, 1990, p. 329. ISBN 8-820-31837-7
[7] Vittorio Villavecchia; G. Eigenmann, I. Ubaldini, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata* (http://books.google.com/books?id=dvSQgB2qTI0C&hl=it&source=gbs_navlinks_s), Hoepli, 1976, pp. 2558-2561. ISBN 8-820-31045-7
[8] http://www.ovest.it/mpe/documenti/fluoropo.htm

Bibliografia

• George G. Odian, *Principles of polymerization* (http://books.google.com/books?id=6cjgZbFHI4kC&hl=it&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), John Wiley and Sons, 2004, pp. 350-371. ISBN 0-471-27400-3
• Alex van Herk, *Chemistry and technology of emulsion polymerisation* (http://books.google.com/books?id=JOFhQ7EKYBoC&hl=it&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Wiley-Blackwell, 2005. ISBN 1-405-12113-0
• Robert G. Gilbert, *Emulsion polymerization: a mechanistic approach* (http://books.google.com/books?id=WC5RAAAAMAAJ&hl=it&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Academic Press, 1995. ISBN 0-122-83060-1
• Irja Piirma, *Emulsion polymerization* (http://books.google.com/books?id=WC5RAAAAMAAJ&hl=it&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Academic Press, 1982.

Voci correlate

• Polimerizzazione
• Polimerizzazione a catena

Grado di polimerizzazione

In chimica il **grado di polimerizzazione** (o DP, dall'inglese *Degree of Polymerization*) è il numero di unità ripetitive presenti nella struttura di un polimero.[1]

Il grado di polimerizzazione x di un omopolimero è pari al rapporto tra il peso molecolare del polimero e il peso molecolare delle singole unità ripetitive di cui è costituito, ovvero:[2]

$$x = \frac{PM_{polimero}}{PM_{unita'ripetitiva}}$$

In realtà, le materie plastiche sono in genere costituite da polimeri aventi diversa lunghezza (ovvero peso molecolare), per cui il grado di polimerizzazione per una materia plastica va riferito al peso molecolare medio numerico ($\overline{M}_n$) oppure al peso molecolare medio ponderale ($\overline{M}_w$) delle macromolecole che costituiscono la miscela polimerica. Si parla quindi più propriamente di **"grado di polimerizzazione medio numerico"**[3] oppure di **"grado di polimerizzazione medio ponderale"**:[4]

$$x_n = \frac{\overline{M}_n}{PM_{unita'ripetitiva}}$$

$$x_w = \frac{\overline{M}_w}{PM_{unita'ripetitiva}}$$

Per i polimeri sintetizzati industrialmente, si hanno valori del grado di polimerizzazione dell'ordine delle migliaia o decine di migliaia (in genere tra 200 e 2.000, a cui corrisponde un peso molecolare compreso tra 10.000 e 200.000[1]). Per valori del grado di polimerizzazione molto bassi (ad esempio <10) non si parla di "polimeri", bensì di "oligomeri".

Le proprietà meccaniche dei polimeri sono influenzate dal grado di polimerizzazione, e questa influenza è più accentuata se si mettono a confronto dei polimeri aventi basso peso molecolare, mentre all'aumentare del peso molecolare ci si avvicina ad un valore limite, per cui l'influenza sulle prestazioni del polimero è minore.[1]

Grado di polimerizzazione e grado medio numerico di polimerizzazione

Bisogna fare una distinzione tra grado di polimerizzazione e grado medio numerico di polimerizzazione: il primo è il rapporto tra il peso molecolare del polimero e quello medio dei monomeri che lo costituiscono:

$$x_n = \frac{M}{M_0}$$

mentre il secondo è una media del primo basata sul numero di specie presenti:

$$\bar{x}_n = \frac{\sum N_i \cdot x_{ni}}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \cdot \frac{1}{M_0} = \frac{\overline{M}_n}{M_0}.$$

Il grado medio numerico di polimerizzazione viene calcolato come:

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N}$$

ovvero come il rapporto tra il numero di monomeri presenti all'inizio e quelli presenti alla fine. Da questa definizione discende l'equazione di Carothers:[5][6]

$$\bar{x}_n = \frac{N_0}{N_0 \cdot (1-p)} = \frac{1}{1-p}$$

dove p è il grado di conversione.

Calcolando $\bar{x}_n$ nel caso di formazione di N_p polimeri dello stesso peso molecolare M_p e indicando con N_m il numero di monomeri che non hanno reagito, N_0 il numero di monomeri iniziale e M_0 il peso molecolare dei monomeri, si ha:

$$\bar{x}_n = \frac{N_p \cdot M_p + N_m \cdot M_0}{N_p + N_m} \cdot \frac{1}{M_0} =$$

$$= \frac{N_p \cdot \frac{M_p}{M_0} + N_m}{N_p + N_m} =$$

La quantità $\frac{M_p}{M_0}$ è il grado di polimerizzazione del taglio polimerico, comune a tutte le catene. Moltiplicando tale quantità per il numero di catene si ottiene il numero di monomeri costituenti i polimeri, ovvero il numero di monomeri che ha reagito, ovvero la differenza tra i monomeri inizialmente presenti e quelli che si ritrovano alla fine. Quindi:

$$= \frac{(N_0 - N_m) + N_m}{N_p + N_m} =$$

$$= \frac{N_0}{N_p + N_m}$$

Tale relazione mostra che le due definizioni coincidono se il numero di catene polimeriche è trascurabile rispetto al numero di monomeri non reagiti:

$$\frac{N_0}{N_p + N_m} \simeq \frac{N_o}{N_m}$$

Note

[1] Brisi, *op. cit.*
[2] Gedde, *op. cit.*, p. 11
[3] Polimerizzazione a stadi per la produzione di polimeri lineari (https://www.ing.unimo.it/campusone/VisualizzazioneIngegneria/StreamFile.asp?File=../MaterialeDidattico/Matdidattico7051/Capitolo 3 Polim a stadi.pdf)
[4] Callister, *op. cit.*, p. 452
[5] Cowie J.M.G. "Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials (2nd edition, Blackie 1991), p.29
[6] Rudin Alfred "The Elements of Polymer Science and Engineering", Academic Press 1982, p.171

Bibliografia

- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, p. 437. ISBN 88-8218-016-6
- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3
- William D. Callister, *Material Science and Engineering: An Introduction* (http://books.google.it/books?id=hFoEAAAACAAJ&source=gbs_navlinks_s), 5ª ed. (in inglese), John Wiley & Sons Inc, 1999. ISBN 0471352438

Voci correlate

- Distanza testa-coda
- Grado di cristallinità

Collegamenti esterni

- Grado di polimerizzazione (http://xoomer.virgilio.it/pfcalvini/02 il DP.pdf)

Distanza testa-coda

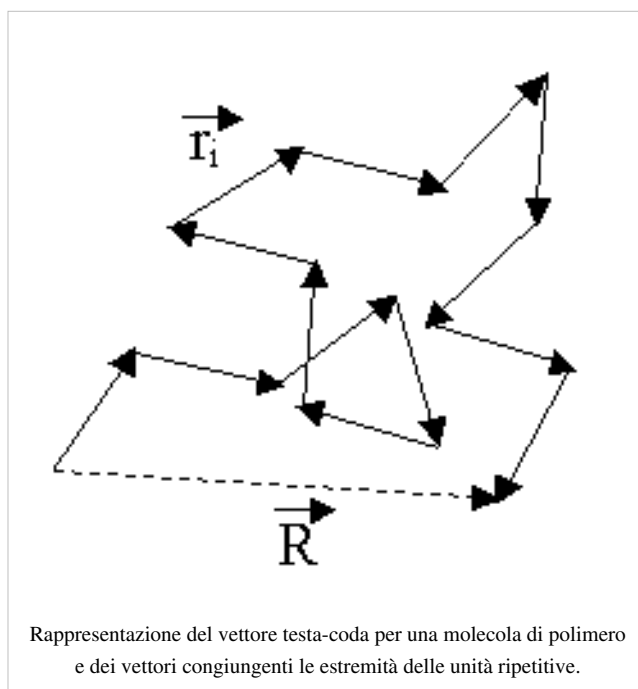
In chimica macromolecolare, la **distanza testa-coda** per una molecola di polimero è pari al modulo del **vettore testa-coda**, che è a sua volta rappresentato dalla somma dei vettori congiungenti le estremità di ciascuna unità ripetitiva della catena polimerica.

Rappresentazione del vettore testa-coda per una molecola di polimero e dei vettori congiungenti le estremità delle unità ripetitive.

Distanza quadratica media testa-coda

La distanza testa-coda non tiene conto della grandezza del gomitolo statistico rappresentativo della molecola, ma solamente della distanza tra le sue estremità. Per tale motivo per caratterizzare un polimero si preferisce utilizzare la **distanza quadratica media testa-coda** $<r^2>$, che è legata la raggio di girazione quadratico medio $<s^2>$ dalla seguente relazione:[1]

$$<r^2> = 6 <s^2>$$

L'operazione di media può essere riferita ad un gruppo di più catene polimeriche presenti in un campione oppure all'insieme di conformazioni che una singola catena polimerica assume in un determinato intervallo temporale.

Calcolo della distanza quadratica media testa-coda

Condizioni theta

In genere la distanza quadratica media testa-coda viene calcolata in corrispondenza delle condizioni theta (caratterizzate da una determinata coppia polimero-solvente e una determinata temperatura), in quanto in tali condizioni è possibile trascurare le interazioni a lungo raggio che avvengono tra un'unità ripetitiva e altre unità ripetitive del polimero molto distanti da essa, considerando quindi solo le interazioni a corto raggio che avvengono tra unità ripetitive adiacenti.[2] Alle condizioni theta dobbiamo quindi tenere conto di un minore numero di fattori che influenzano il valore della distanza quadratica media testa-coda.

La distanza quadratica media testa-coda calcolata alle condizioni theta si indica con $<r^2>_0$ ed è esprimibili come:[3]

$$<r^2>_0 = Cnl^2$$

essendo l la distanza tra le estremità di una singola unità ripetitiva, n il numero di unità ripetitive della molecola e C una costante che dipende dalla natura del polimero.

Il valore della costante C può essere calcolato attraverso l'uso di differenti modelli, ognuno dei quali parte da ipotesi più o meno realistiche. In particolare:

- C = 1: tale valore viene calcolato assumendo che ogni unità ripetitiva (rappresentata da un segmento di lunghezza l) possa ruotare formando un angolo arbitrario con le unità ripetitive ad essa adiacenti. Tale modello viene detto *"Freely jointed chain"*.[4]
- C = 2: tale valore viene calcolato assumendo che ogni unità ripetitiva può ruotare formando un angolo di 110° con le unità ripetitive ad essa adiacenti. Tale modello viene detto *"Freely rotating chain"*.[5]

A partire da un modello più sofisticato (che tiene conto degli effetti della torsione che si manifestano tra due legami chimici vicini), Paul Flory ha calcolato nel caso del polietilene un valore di C pari a 6,8 (alle condizioni theta e alla

temperatura di 410 K), che è in accordo con i dati sperimentali.[6]

Dipendenza dal solvente e dalla temperatura

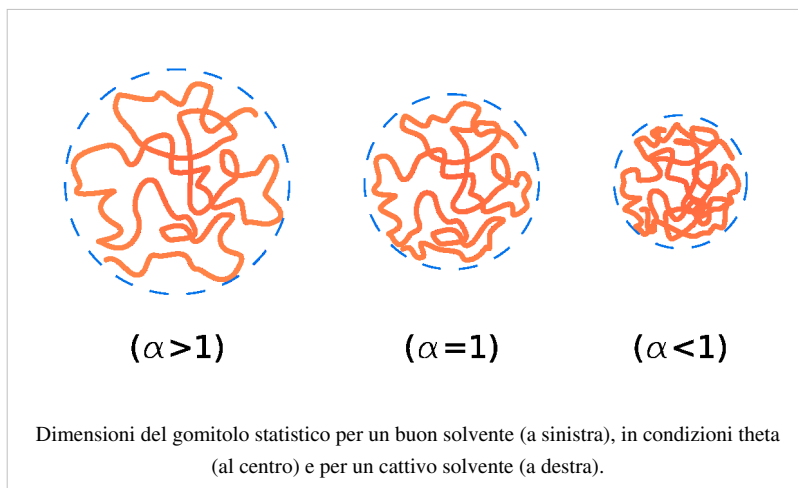
A partire dalla distanza quadratica media testa-coda calcolata alle condizioni theta $\langle r^2 \rangle_0$ è possibile ottenere il valore della distanza quadratica media testa-coda $\langle r^2 \rangle$ associata ad un generico solvente e una determinata temperatura, sfruttando la seguente relazione:

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0$$

dove α viene detto coefficiente di espansione.

Si possono presentare i seguenti casi:

Dimensioni del gomitolo statistico per un buon solvente (a sinistra), in condizioni theta (al centro) e per un cattivo solvente (a destra).

- $\alpha < 1$: condizione di cattivo solvente; il polimero si scioglie con difficoltà nel solvente, per cui il gomitolo statistico rappresentativo del polimero assume un ingombro minore rispetto alla condizioni theta, ovvero si ha un valore minore della distanza quadratica media testa-coda;
- $\alpha = 1$: condizione theta
- $\alpha > 1$: condizione di buon solvente; il polimero si scioglie con facilità nel solvente, per cui il gomitolo statistico rappresentativo del polimero assume un ingombro maggiore rispetto alla condizioni theta, ovvero si ha un valore più elevato della distanza quadratica media testa-coda.

Note

[1] Gedde, *op. cit.*, p. 21
[2] Gedde, *op. cit.*, p. 65
[3] Gedde, *op. cit.*, p. 23
[4] Gedde, *op. cit.*, pp. 24-25
[5] Gedde, *op. cit.*, pp. 25-26
[6] Gedde, *op. cit.*, p. 37

Bibliografia

- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3

Voci correlate

- Condizione theta
- Grado di polimerizzazione
- Rigonfiamento dei polimeri

Condizione theta

In chimica dei polimeri e delle macromolecole, il termine **condizione theta** (o **condizione θ**) indica una particolare condizione (rappresentata dalla temperatura di Flory, detta anche "temperatura theta"[1][2], dalla natura del polimero e dalla natura del solvente) nella quale le molecole di polimero che sono disciolte in un solvente non risentono di interazioni a lungo raggio, ovvero ciascuna unità ripetitiva che costituisce il polimero non risente dell'interazione con altre un'unità ripetitive non strettamente adiacenti.[1] In altre parole, alle condizioni theta le interazioni intermolecolari sono esattamente compensate dall'effetto del solvente, ovvero la condizione theta è un caso particolare di condizione imperturbata[1][3] (un'altra condizione imperturbata è quella di polimero fuso).

Dal punto di vista termodinamico, si ha che alla condizione theta il potenziale chimico di miscelamento in eccesso tra il polimero e il solvente è pari a zero.[4] [5] [6] [7]

Condizione di buon solvente e condizione di cattivo solvente

La condizione theta rappresenta il punto di divisione tra la "condizione di buon solvente" e la "condizione di cattivo solvente".[8]

- Nella condizione di buon solvente le forze intermolecolari che si manifestano tra due unità ripetitive della molecola di polimero sono di minore entità rispetto alle forze intermolecolari che si manifestano tra un'unità ripetitiva del polimero e le molecole di solvente, per cui il gomitolo statistico che rappresenta la conformazione del polimero assume un volume maggiore rispetto a quello che si avrebbe nelle condizioni theta.
- Nella condizione di cattivo solvente le forze intermolecolari che si manifestano tra due unità ripetitive della molecola di polimero sono di maggiore entità rispetto alle forze intermolecolari che si manifestano tra un'unità ripetitiva del polimero e le molecole di solvente, per cui il gomitolo statistico che rappresenta la conformazione del polimero assume un volume minore rispetto a quello che si avrebbe nelle condizioni theta.

Esempi

Nella tabella seguente vengono indicati alcuni esempi di condizioni theta:[9]

Polimero	Solvente	Temperatura theta (°C)
Polietilene	Bifenile	128
Polietilene	n-eptano	173,9
Polipropilene atattico	Cicloesanone	92
Polipropilene	Bifenile	129
Polistirene	Benzene	249,8
Polistirene	Butanone	148,8

Note

[1] Gedde, *op. cit.*, p. 65
[2] http://www.nanofun.it/didattica/Solubilita.ppt
[3] http://venus.unive.it/polizzi/didattica/Lab_SM/Presentazione.pdf
[4] Paul Hiemenz; Timothy Lodge, *Polymer Chemistry*, Boca Raton, Florida, CRC Press, 2007. ISBN 1-57444-779-3
[5] Hans Elias. *Theta Solvents* (http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/mrwhome/104554802/HOME) in *Wiley Database of Polymer Properties*. John Wiley & Sons, 15 aprile 2003. URL consultato il 12 dicembre 2007.
[6] Paul Flory. *Spatial Configuration of Macromolecular Chains* (http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1974/flory-lecture.pdf) (PDF) in *Naubel Lecture*. 11 dicembre 1974. URL consultato il 12 dicembre 2007.
[7] Sundararajan, P (2006). "Theta Temperatures". *Physical Properties of Polymers Handbook*. Ed. James Mark. New York, New York: Springer. Link visitato il 2007-12-12.
[8] http://www.fis.unipr.it/~gigi/tirocini/Tesi_Davide_Melfi.pdf
[9] Brandrup, *op. cit.*, cap. VII

Bibliografia

- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3
- Mattiussi, A., E. Conti, G. B. Gechele (marzo 1972). *Poly(paramethoxystyrene) in dilute solution: Theta conditions by the use of mixed solvents* (http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWW-48FM6KB-CP&_user=10&_coverDate=03/31/1972&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=7dd2ccfd4eddb52f4e1cfe0efb0fa832). European Polymer Journal **8** (3): pp. 429-435 (in inglese). DOI: 10.1016/0014-3057(72)90107-3 (http://dx.doi.org/10.1016/0014-3057(72)90107-3).
- J. Brandrup; E.H. Immergut, E.A. Grulke, *Polymer handbook* (http://books.google.it/books?id=7CzCQgAACAAJ&source=gbs_navlinks_s), 4ª ed. (in inglese), John Wiley & Sons, Inc., 1999.

Voci correlate

- Distanza testa-coda
- Equazione di Mark-Houwink

Equazione di Mark-Houwink

L'**equazione di Mark-Houwink** fornisce una relazione tra la viscosità intrinseca $[\eta]$ed il peso molecolare M .[1][2]

$$[\eta] = KM^a$$

Con questa equazione si può determinare il peso molecolare di un polimero a partire dai dati della viscosità intrinseca e viceversa.

I valori dei parametri di Mark-Houwink, a and K , dipendono dallo specifico sistema polimero-solvente. Per i solventi, un valore di $a = 0,5$ è indicativo di una soluzione theta. Un valore di $a = 0.8$ è tipico dei buoni solventi. Per i polimeri più flessibili, $0,5 \leq a \leq 0,8$. Per i polimeri semiflessibili, $a \geq 0,8$. Per i polimeri con una struttura completamente rigida, come il virus del mosaico del tabacco, $a = 2,0$.

Applicazioni

Nelle tecniche di cromatografia di esclusione dimensionale, come la cromatografia a permeazione di gel (in inglese *gel permeation chromatography*, da cui l'abbreviazione *GPC*), la viscosità intrinseca di un polimero è direttamente collegata al suo tempo di eluizione. Perciò, iniettando diversi campioni di polimero monodispersi in un cromatografo di permeazione su gel, si possono determinare graficamente i valori di K e di a usando una regressione lineare. Si definisce così la relazione tra il peso molecolare e la viscosità intrinseca.

Allo stesso modo si possono mettere in relazione i pesi molecolari di due differenti polimeri in un particolare solvente usando l'equazione di Mark-Houwink quando i sistemi solvente-polimero hanno la stessa viscosità intrinseca

$$K_1 M_1^{a_1} = K_2 M_2^{a_2}$$

La conoscenza dei parametri di Mark-Houwink e del peso molecolare di uno dei polimeri permette di trovare il peso molecolare dell'altro polimero usando la tecnica GPC; poiché la viscosità intrinseca è correlata al volume della catena polimerica, il dato della GPC è lo stesso per i due diversi polimeri. Ad esempio, se è nota la curva di calibrazione della GPC per il polistirene in toluene, si può effettuare la prova sul polietilene risalendo al peso molecolare secondo la curva di calibrazione del polistirene attraverso l'equazione soprastante.[3]

Note

[1] Hiemenz C. Paul, P. Timothy Lodge, *Polymer Chemistry*, seconda edizione, Boca Raton, CRC P, 2007, pp. 336, 338-339.
[2] Gedde, *op. cit.*, p. 9
[3] "Gel Permeation Chromatography", pubblicazione della California Polytechnic State University, 11 dicembre 2007 (http://chemweb.calpoly.edu/djones/chem444/GPC.pdf).

Bibliografia

- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3

Voci correlate

- Condizione theta

Classificazione delle materie plastiche

Polimeri termoplastici

I **polimeri termoplastici** sono polimeri formati da catene lineari o poco ramificate, non legate l'una con l'altra (ovvero non reticolate);[1] è sufficiente quindi aumentare la temperatura per portarli ad uno stato viscoso e poterli quindi formare.
Ogni volta che si ripete l'operazione di riscaldamento e formatura il materiale perde un po' delle sue caratteristiche.

Cristallinità

I polimeri termoplastici possono essere amorfi o semicristallini: i primi sono trasparenti, gli altri sono invece opachi. I polimeri amorfi al di sotto della temperatura di fusione hanno catene intrecciate e attorcigliate. Presentano una certa resistenza ed elasticità e se non sono caricati mantengono la loro forma.

I polimeri semicristallini sono invece costituiti da zone cristalline (in cui le catene polimeriche sono disposte in maniera ordinata, seguendo tutte la stessa orientazione) intervallate da zone amorfe.

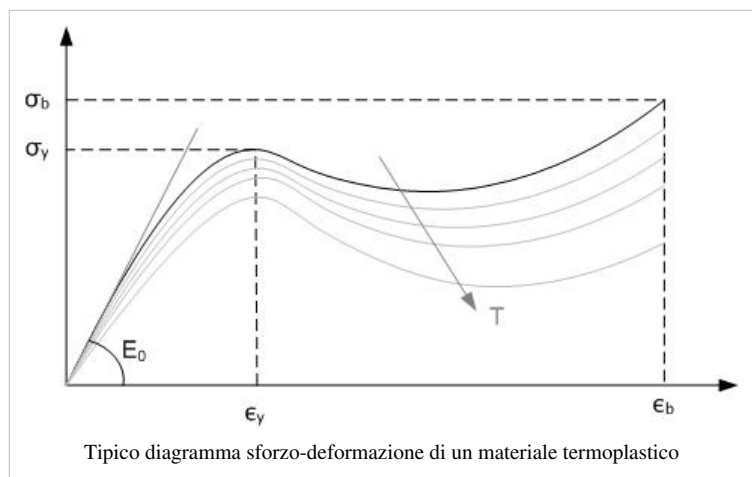
Il comportamento dei polimeri amorfi è fortemente influenzato dalla temperatura: alla temperatura di transizione vetrosa (T_g) i movimenti delle catene si riducono a tal punto che il materiale diviene compatto e rigido, e vi è una variazione di circa tre ordini di grandezza del modulo elastico. La temperatura di transizione vetrosa non è costante, ma dipende dal peso medio ponderale e dalla velocità di raffreddamento del polimero.

Diagramma sforzo-deformazione

I polimeri termoplastici hanno comportamento elastico se sottoposti a piccole deformazioni (ovvero seguono la legge di Hooke), per cui se lo sforzo cessa vengono ripristinate le dimensioni che il provino aveva prima dell'applicazione dello sforzo, quindi la deformazione è reversibile.

Tipico diagramma sforzo-deformazione di un materiale termoplastico

Se vengono invece sottoposti a deformazioni più marcate, hanno comportamento plastico, per cui una volta che lo sforzo è cessato il provino non ritorna alle dimensioni iniziali, bensì permane una certa aliquota di deformazione. Ciò è spiegato dal fatto che le molecole di polimero possono muoversi l'una rispetto all'altra e i legami che intercorrono tra le macromolecole sono legami di attrazione intermolecolare (ad esempio forze di van der Waals o legami idrogeno), più deboli dei legami chimici che possono esserci ad esempio nel caso di polimeri reticolati (elastomeri), i quali invece riassumono sempre le loro dimensioni iniziali.

Inoltre all'aumentare della temperatura e a parità di deformazione ottenuta è necessario applicare uno sforzo minore per deformare un polimero termoplastico (da cui il nome "termo-plastico").

Procedimenti di solidificazione

Le proprietà di un materiale termoplastico dipendono dalle condizioni di solidificazione, che sono:

- temperatura di stampaggio o reticolazione;
- tempo richiesto per tale processo.

I procedimenti sono due:

- cristallizzazione;
- vetrificazione.

Nello studio è utile il diagramma (analogo alle curve di Bain per gli acciai) nel quale presenti le curve di fine e inizio trasformazione (che rappresentano la fine e l'inizio di cristallizzazione), con scala dei tempi logaritmica.

Al punto di fine cristallizzazione però non abbiamo il materiale 100% cristallino, ma abbiamo raggiunto il massimo grado di cristallinità del materiale. Poi abbiamo anche la curva di transizione vetrosa, che incide sull'addensamento delle macromolecole e sul volume libero del polimero (cioè lo spazio che rimane tra le macromolecole).

I tipi di raffreddamento possibili sono:

- raffreddamento rapido: si ottiene un materiale vetrificato in circa 10 secondi. Per altri materiali non è possibile fare ciò, perché servirebbe una velocità di raffreddamento elevatissima (esempio polietilene).
- solidificazione isoterma: ottenuta ad alte temperature; si ottengono strutture cristalline; la temperatura va mantenuta per tempi lunghi.
- raffreddamento continuo: con velocità tale da realizzare il materiale in un tempo utile; è quella più comune.

Morfologia

La morfologia dei polimeri termoplastici può essere:

- "a micelle frangiate": il materiale di base è diviso in due parti (zona cristallina e zona amorfa. Essendo la lunghezza delle catene tipicamente maggiore della lunghezza delle zone cristalline, si ha che una stessa catena fa parte di più zone cristalline.
- "a catene ripiegate": dalla solidificazione di una soluzione molto diluita si è scoperto che il cristallo singolo aveva la forma di una lamella, la quale aveva un'altezza di 100Å, minore dello spessore delle catene.

Nel caso di polimero ottenuto da fuso si forma una "superstruttura", in cui la lamella è l'elemento base, chiamato sferulite.

Esempi

Di seguito vengono elencati alcuni polimeri termoplastici:

- polietilene
- polipropilene
- polistirene
- polietilentereftalato
- nylon.

Note

[1] Gedde, *op. cit.*, p. 15

Bibliografia

- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3

Voci correlate

- Elastomero
- Polimeri termoindurenti

Collegamenti esterni

- Proprietà termiche dei polimeri termoplastici e termoindurenti (http://www.mauriziogalluzzo.it/cladis_0607/plastiche/pdf/termiche.pdf)

Polimeri termoindurenti

I **polimeri termoindurenti** sono particolari polimeri che una volta prodotti non possono essere fusi senza andare incontro a degradazione chimica ("carbonizzazione").[1]

Sono polimeri reticolati, ma presentano un grado di reticolazione molto più elevato degli elastomeri, per cui le reticolazioni ostacolano la mobilità delle macromolecole, dando luogo ad un comportamento fragile.

Produzione

I polimeri termoindurenti vengono prodotti in due fasi: in una prima fase vengono prodotte le catene polimeriche, mentre nella fase successiva (che è rappresentata da un riscaldamento o da una reazione chimica catalizzata) le catene polimeriche vengono fatte reticolare.[2] Lo stampaggio avviene durante la seconda fase di lavorazione.

Lavorazione

Le tecniche che possono essere utilizzate per lo stampaggio di questi polimeri sono:[2]

- **Stampaggio a compressione**: effettuato sottoponendo il polimero ancora non reticolato a compressione e riscaldamento
- **Stampaggio con trasporto a pistone**
- **Stampaggio ad iniezione**: a differenza del processo di stampaggio ad iniezione dei polimeri termoplastici, lo stampaggio ad iniezione per i materiali termoindurenti avviene tramite riscaldamento.

Esempi

Di seguito vengono elencati alcuni polimeri termoindurenti:

- poliuretano
- resina epossidica
- polifenolo
- polidiciclopentadiene
- poliimmide.

Note

[1] Gedde, *op. cit.*, p. 15
[2] http://www.mauriziogalluzzo.it/cladis_0607/plastiche/pdf/lavorazioni.pdf

Bibliografia

- Ulf W. Gedde, *Polymer physics* (http://books.google.it/books?id=Iem3fC7XdnkC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), Springer, 1995. ISBN 0-412-62640-3

Voci correlate

- Materie plastiche
- Polimeri termoplastici

Collegamenti esterni

- Proprietà termiche dei polimeri termoplastici e termoindurenti (http://www.mauriziogalluzzo.it/cladis_0607/plastiche/pdf/termiche.pdf)

Elastomero

Rappresentazione del processo di deformazione di un elastomero. Le catene polimeriche sono raffigurate come dei "fili" collegati in alcuni punti (detti *cross-link* e segnati con dei pallini neri) attraverso dei legami chimici, quindi amovibili. Nello stato a riposo (A) il polimero si presenta come una "matassa" aggrovigliata. Durante la deformazione (B) le catene si dispongono in maniera parallela tra loro.

Con il generico termine di **elastomero** si indicano le sostanze naturali o sintetiche che hanno le proprietà chimico-fisiche tipiche del caucciù (o gomma naturale), la più peculiare delle quali è la capacità di subire grosse deformazioni elastiche, ad esempio il poter essere allungati diverse volte riassumendo la propria dimensione una volta ricreata una situazione di riposo.

Gli elastomeri vengono modellati nelle forme desiderate tramite estrusione o stampaggio a caldo.

Gli elastomeri fanno parte dei polimeri e si suddividono in due classi principali:

- *elastomeri termoplastici*
- *elastomeri termoindurenti*.

Gli elastomeri termoplastici, introdotti sul mercato nei tardi anni sessanta, sono generalmente copolimeri di stirene e butadiene, poliolefine e co-poliesteri. Una volta stampati, se portati alla temperatura di transizione vetrosa possono essere rimodellati.

Gli elastomeri termoindurenti vengono prodotti legando le une alle altre le catene di polimero attraverso l'uso di reattivi chimici, temperatura e pressione in un processo generalmente chiamato *vulcanizzazione*. Questa modificazione nella loro struttura comporta la comparsa delle proprietà termoindurenti, ovvero è impossibile rimodellarli una volta che la vulcanizzazione è avvenuta.

Voci correlate

- Materie plastiche
- Gomma SBR
- Butylite

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Elastomers

Gomma (materiale)

1. RINVIA Gomma

Esempi di materie plastiche

Polietilene

Polietilene	
Nome IUPAC	
polietene	
Abbreviazioni	
PE	
Nomi alternativi	
polietilene	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$(C_2H_4)_n$ (monomero)
Massa molecolare (u)	28,054 (monomero)
Aspetto	solido bianco in varie forme
Numero CAS	[9002-88-4 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3, in c.s.)	1,01-1,10
Temperatura di fusione (K)	358,15 - 413,15 (85-140 °C)

Il **polietene** (più comunemente noto come **polietilene**) è il più semplice dei polimeri sintetici ed è il più comune fra le materie plastiche.

Viene spesso indicato con la sigla "PE", così come ad esempio si usa "PS" per il polistirene o "PVC" per il polivinilcloruro. Ha formula chimica $(-C_2H_4-)_n$ dove n può arrivare fino ad alcuni milioni. Le catene possono essere di lunghezza variabile e più o meno ramificate.

Il polietilene è una resina termoplastica, si presenta come un solido trasparente (forma amorfa) o bianco (forma cristallina) con ottime proprietà isolanti e di stabilità chimica, è un materiale molto versatile ed una delle materie plastiche più economiche; gli usi più comuni sono come isolante per cavi elettrici, film per l'agricoltura, borse e buste di plastica, contenitori di vario tipo, tubazioni, strato interno di contenitori asettici per liquidi alimentari ("Tetra Brik Aseptic") e molti altri.

Storia

Il polietilene è stato sintetizzato per la prima volta accidentalmente dal chimico tedesco Hans von Pechmann nel 1898, mentre riscaldava del diazometano. I suoi colleghi Eugen Bamberger e Friedrich Tschirner analizzarono la sostanza bianca simile a cera sulle pareti del contenitore e scoprirono che conteneva delle lunghe catene di $-CH_2-$, decisero di chiamare questa sostanza polimetilene.

La prima sintesi industriale fu scoperta (ancora accidentalmente) da Eric Fawcett e Reginald Gibson alla ICI Chemicals nel 1933. Il polietilene si era formato applicando una pressione di diverse centinaia di atmosfere su un contenitore contenente etilene e benzaldeide, anche stavolta notarono un materiale simile a cera sulle pareti del contenitore. La reazione era stata tuttavia innescata da tracce di ossigeno contenute nel contenitore e non fu possibile replicarla con successo fino al 1935, quando un altro chimico ICI, Michael Perrin, sviluppò una sintesi industriale riproducibile per la sintesi del polietilene a bassa densità (LDPE). La prima tonnellata di materiale dimostrò che questo aveva qualità impareggiabili come isolante elettrico, e nell'agosto del 1939 iniziò la produzione industriale, che fu interamente assorbita dalle necessità belliche (in particolare nelle tecniche collegate al radar).[2] Finita la guerra il polietilene rischiò di scomparire dai prodotti della ICI, ma i risultati delle ricerche su possibili nuove applicazioni dimostrarono che il polietilene era un materiale assai più versatile di quanto si fosse pensato.

Il seguente traguardo raggiunto nella sintesi dell'etilene è stato lo sviluppo di numerosi tipi di catalizzatori che hanno permesso la sintesi dell'etilene a temperature e pressioni più blande. Il primo di questi catalizzatori era basato sul biossido di cromo, fu scoperto nel 1951 da Robert Banks e John Hogan alla Phillips Petroleum. Nel 1953, il chimico tedesco Karl Ziegler sviluppò un sistema catalitico basato su alogenuri di titanio e composti organici dell'alluminio che lavoravano a condizioni ancora più blande dei catalizzatori Phillips.[2] Questi ultimi, tuttavia, erano meno costosi e più facilmente maneggiabili, entrambi i sistemi vennero quindi usati nella sintesi industriale per la produzione di HDPE.

La catalisi di tipo Phillips ebbe inizialmente problemi nella sintesi di HDPE di qualità uniforme portando gli impianti che la utilizzavano a riempire i loro magazzini di prodotto fuori specifica. Il collasso finanziario fu evitato nel 1957, quando la diffusione di un giocattolo consistente in un tubo circolare di polietilene colorato, l'hula hoop, prese piede negli Stati Uniti.[2]

Un terzo sistema catalitico, basato sui metalloceni, fu scoperto nel 1976 in Germania da Walter Kaminsky e Hansjörg Sinn. Le catalisi a metalloceni e quella Ziegler hanno entrambe dimostrato un'ottima flessibilità nella sintesi di miscele di etene e alfa-olefine gettando le basi della vasta gamma di tipi di polietilene esistenti . Alcune di queste resine, come la fibra Dyneema, hanno iniziato a rimpiazzare materiali come il kevlar per le applicazioni dove sono richieste eccellenti proprietà meccaniche di resistenza a trazione.

Classificazione del polietilene

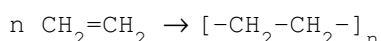
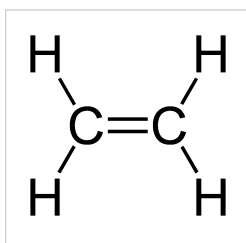
Granuli di LLDPE. Questi granuli sono prodotti durante il processo di polimerizzazione e vengono successivamente lavorati per ottenere il prodotto finito.

In base alla distribuzione dei pesi molecolari e al grado di ramificazione si ottengono tipi di politene con proprietà e usi differenti:

- Polietilene ad altissimo peso molecolare (**UHMWPE**): è un polietilene con peso molecolare medio compreso tra 3×10^6 e 6×10^6 u (secondo lo standard ASTM D4020).[3] Ne risulta un materiale con catene ben impaccate nella struttura cristallina e molto resistente. Questo tipo di polietilene viene sintetizzato attraverso la polimerizzazione per coordinazione con metalloceni. Le particolari proprietà meccaniche lo rendono adatto, a differenza degli altri tipi più comuni di polietilene, ad impieghi particolari, come ad esempio protesi e giubbotti antiproiettile.
- Polietilene ad alta densità (**HDPE**) o (**PEAD**): è un polietilene poco ramificato,[4] ha quindi forze intermolecolari elevate e maggiore rigidità rispetto al polietilene a bassa densità; viene generalmente sintetizzato attraverso polimerizzazione per coordinazione con un sistema catalitico di tipo Ziegler-Natta.
- Polietilene a bassa densità (**LDPE**): è molto più ramificato dell'HDPE, è quindi un materiale più duttile e meno rigido, viene generalmente sintetizzato attraverso polimerizzazione radicalica.
- Polietilene lineare a bassa densità (**LLDPE**): è sostanzialmente polietilene lineare dotato di un numero significativo di ramificazioni corte, viene normalmente ottenuto per polimerizzazione di una miscela di etene e α-olefine (butene, esene, ottene) con catalisi di tipo Ziegler-Natta.
- Polietilene espanso.

Sintesi

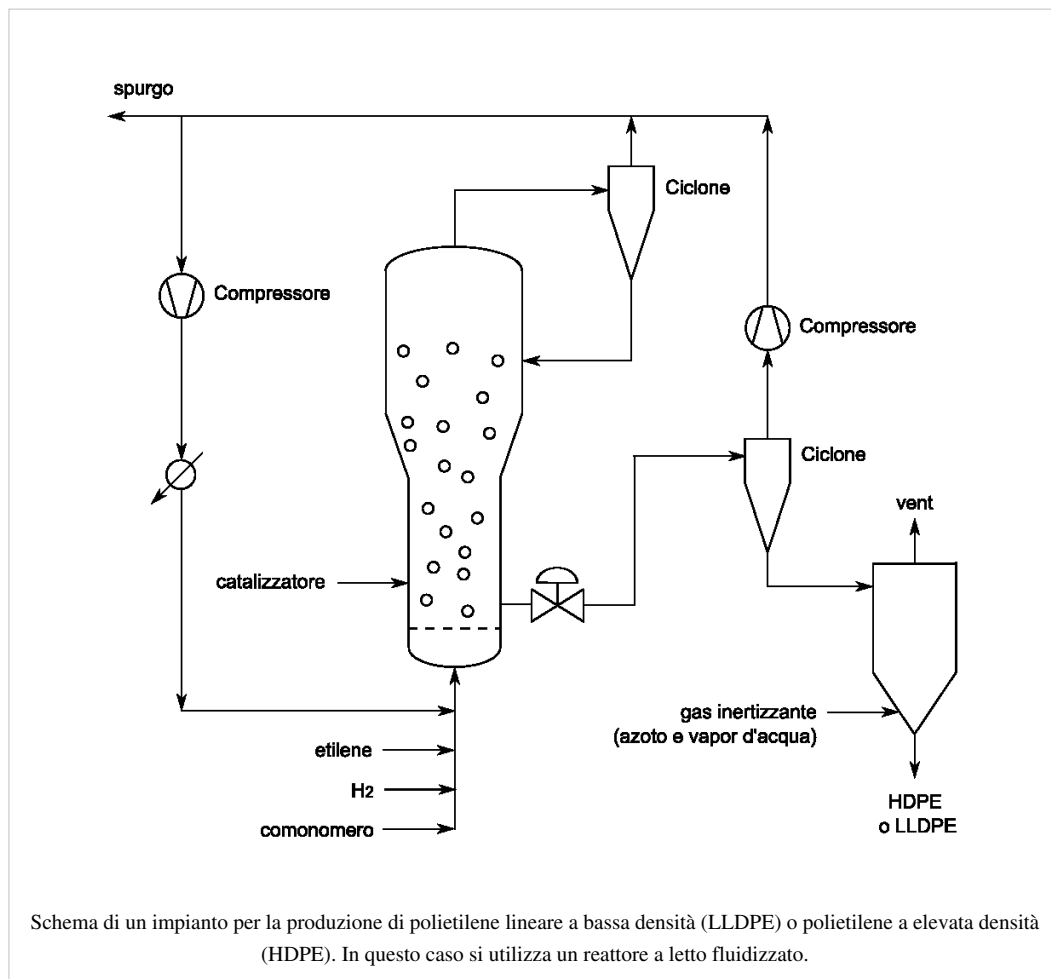
Il polietilene si sintetizza a partire dall'etene secondo la reazione:

$n\ CH_2{=}CH_2 \rightarrow [-CH_2-CH_2-]_n$

La molecola dell'etene è caratterizzata dal doppio legame fra gli atomi di carbonio che la rende particolarmente stabile

Per questo motivo la reazione di polimerizzazione necessita di condizioni di reazione particolari. Per la produzione industriale le possibilità sono:

- *Polimerizzazione radicalica* (o *procedimento ad alta pressione*): alte temperature (circa 80-300 °C), alte pressioni (circa 1.000-3.000 bar) e presenza di iniziatori radicalici (quali ad esempio ossigeno o perossidi).[5] Questo processo viene sfruttato per produrre polietilene a bassa e media densità.[5]
- *Polimerizzazione per coordinazione* (o *procedimento a bassa pressione*): con l'uso di catalizzatori a base di metalli di transizione (ad esempio sistemi di catalisi Ziegler-Natta o catalizzatori di Philips).[4]. Questo processo si utilizza per produrre etilene ad alta densità.[4]

- *Polimerizzazione con catalizzatori metallocenici*, di prima e di seconda generazione con processo in fase gas, e soluzione.

Schema di processo

Schema di un impianto per la produzione di polietilene lineare a bassa densità (LLDPE) o polietilene a elevata densità (HDPE). In questo caso si utilizza un reattore a letto fluidizzato.

Applicazioni

Uno degli usi classici del polietilene è la fabbricazione, mediante estrusione e successive lavorazioni, dei sacchetti comunemente detti "di plastica", dove la plastica in questione è proprio il polietilene.

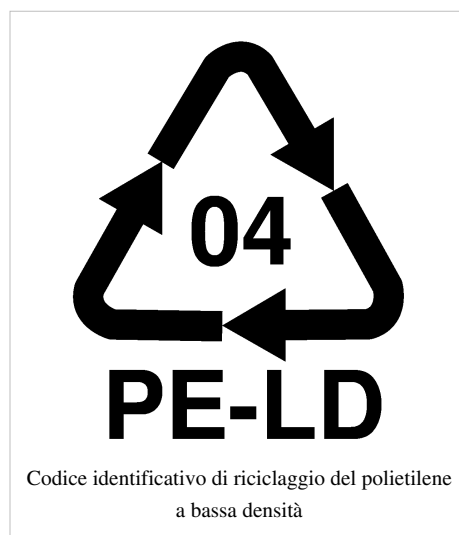
Il polietilene viene inoltre impiegato per la creazione del "film estensibile" e del "film a bolle d'aria" (o pluriball).

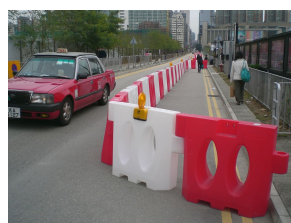
Altri usi del polietilene sono:[6]

- rivestimento interno di confezioni in cartone per alimenti (per esempio cartoni del latte);
- flaconi per il contenimento di detersivi o alimenti;
- giocattoli;
- tappi in plastica;
- tubi per il trasporto di acqua e gas naturale;
- pellicola di rivestimento di cavi elettrici e telefonici;
- palloni stratosferici.

Codice identificativo di riciclaggio del polietilene ad altà densità

- mobili per il giardino (Hularo)

Codice identificativo di riciclaggio del polietilene a bassa densità

Busta in polietilene

Flacone in polietilene

Barriera provvisoria componibile "New-Jersey" in polietilene

Elemento di imballaggio in polietilene

Pallone sonda in polietilene

Tubi in polietilene

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9002-88-4&language=it
[2] (**EN**) The Story of Polythene (http://www.personal.rdg.ac.uk/~spsolley/pe.html)
[3] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 1.2.4
[4] Villavecchia, *op. cit.*, p. 2517
[5] Villavecchia, *op. cit.*, pp. 2516-2517
[6] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 1.6

Bibliografia

- Whiteley, Kenneth S., T. Geoffrey Heggs, Hartmut Koch, Ralph L. Mawer, Wolfgang Immel (2000). *Polyolefins* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_487 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_487).

- Vittorio Villavecchia; Gino Eigenmann, Ivo Ubaldini, *Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata, Volume 5* (http://books.google.it/books?id=rZU5kEeKOEMC&source=gbs_navlinks_s), Hoepli editore, 1975. ISBN 88-203-0532-1
- Andrew J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties, and applications, Volume 57 di Plastics engineering* (http://books.google.it/books?id=OPuWyxwJwJwC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), CRC Press, 2000. ISBN 0-8247-9546-6
- John J. Ploskonka; Ray A. Gsell, Harvey L. Stein, *Characterization and Properties of Ultra-high Molecular Weight Polyethylene* (http://books.google.it/books?id=NTtYzR558FMC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), ASTM International, 1998. ISBN 0-8031-2482-1

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polyethylene

Collegamenti esterni

- (EN) The manufacture of polyethylene (http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10J.pdf)
- (EN) Polyethylene Bags (http://www.uwsp.edu/chemistry/ipec/pdf/polybags.pdf)

Polietilene a bassa densità

Il **polietilene a bassa densità** (spesso abbreviato come **LDPE**, dall'inglese *low-density polyethylene*) è un polimero termoplastico ricavato dal petrolio. È stato il primo tipo di polietilene ad essere sintetizzato nel 1933 dalle Imperial Chemical Industries (ICI) per mezzo di un processo ad alta pressione con polimerizzazione radicalica.[1] La sua produzione odierna utilizza lo stesso metodo. L'LDPE viene comunemente riciclato. Nonostante la concorrenza di polimeri più recenti, l'LDPE continua ad essere un'importante materia plastica. Nel 2009 il mercato globale dell'LDPE raggiunse un volume di 22,2 miliardi di dollari (15,9 miliardi di euro).[2]

Proprietà

L'LDPE è definito da un intervallo di densità di 0,910 - 0,940 g/cm³. Non reagisce a temperatura ambiente, tranne che con forti agenti ossidanti, e alcuni solventi causano rigonfiamento. Può sopportare temperature di 80 °C continuamente e di 95 °C per un breve periodo. Fabbricato in varietà traslucide od opache, è abbastanza flessibile e resistente.Ha un' ottima impermeabilità all'acqua.

L'LDPE ha più ramificazioni (sul 2% circa degli atomi di carbonio) del polietilene ad alta densità (HDPE, *high-density polyethylene*), così le sue forze intermolecolari (attrazione tra dipolo istantaneo e dipolo indotto) sono più deboli, la resistenza alla trazione è minore e la resilienza è maggiore. Inoltre, siccome le sue molecole sono impaccate meno strettamente e sono meno cristalline per le ramificazioni laterali, la sua densità è minore. L'LDPE contiene, come elementi chimici, carbonio e idrogeno.

Resistenza chimica

- Resistenza eccellente (non subisce attacchi) a soluzioni diluite e concentrate di acidi, alcoli, basi ed esteri
- Buona resistanza (attacchi minori) ad aldeidi, chetoni ed oli vegetali
- Resistenza limitata (attacchi moderati adatti solo per utilizzi a breve termine) ad idrocarburi alifatici ed aromatici, oli minerali ed agenti ossidanti
- Resistenza scarsa agli idrocarburi alogenati, non se ne raccomanda l'uso.[3]

Applicazioni

L'LDPE è largamente usato per la fabbricazione di vari contenitori, bottiglie usa-e-getta, flaconi per detersivi, tubazioni, borse di plastica per componenti elettronici e molti strumenti di laboratorio stampati a iniezione. Il suo utilizzo più comune è nelle pellicole sottili o film(spessore da 10 a 200 μm) utilizzati tal quali, ad es. come copertura per serre, o trasformati in manufatti come sacchetti di plastica. Altri prodotti sono:

- Vaschette e recipienti d'uso generale
- Contenitori per il cibo e per l'uso in laboratorio
- Superfici di lavoro resistenti alla corrosione
- Componenti che devono essere saldate e lavorate a macchina
- Componenti che richiedono flessibilità
- Componenti molto morbidi e pieghevoli
- *en:Six pack rings*
- Cartoni di succhi di frutta e latte, la cui "intelaiatura" è costituita da una lamina di cartoncino ed LDPE (strato impermeabile interno ed esterno), e spesso da uno strato di alluminio.[4][5][6]
- Parti dello hardware del computer, come il drive del disco rigido e quelli per i dischi ottici
- Scivoli di parchi-giochi
- Imballaggi di plastica

Voci correlate

- Polietilene ad alta densità
- Polietilene lineare a bassa densità
- Polietilene ad altissimo peso molecolare

Note

[1] (**EN**) *Polyethylene chemical fact sheet* (http://www.pacia.org.au/_uploaditems/docs/3.polyethylene.pdf) (PDF). Plastics and Chemicals Industries Association (http://www.pacia.org.au)
[2] (**EN**) *Market Study: Polyethylene LDPE* (http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-ldpe/). Ceresana Research (http://www.ceresana.com/en/)
[3] (**EN**) *Plastic Properties of Low Density Polyethylene (LDPE)* (http://www.dynalabcorp.com/technical_info_ld_polyethylene.asp). Dynalab Corp (http://www.dynalabcorp.com)
[4] (**EN**) (http://www.exxonmobilchemical.com/Public_Products/TechLicensing/Worldwide/Technologies/Tech_Technologies_PolymersApplications.asp) Applicazioni dell'LDPE, Exxon Mobil Corporation, 2002
[5] (**EN**)DOW LDPE 5004I, della *Dow Plastics*, è usato per cartoni di latte fresco e contenitori di succhi di frutta e liquidi vari, IDES - The Plastics Web DOW LDPE 5004I - Dow - Polyethylene, Low Density Plastic (http://www.ides.com/grades/ds/E7178.htm)
[6] (**EN**) Informazioni sull'LDPE per il confezionamento del cibo (http://www.wipo.int/pctdb/ja/ia.jsp?ia=EP2007/007855&IA=EP2007007855&DISPLAY=DESC)

Polietilene ad alta densità

Il **polietilene ad alta densità** (spesso abbreviato come **HDPE**, dall'inglese *high-density polyethylene*) è un polimero termoplastico ricavato dal petrolio. Per ottenere un chilogrammo di HDPE sono necessari 1,75 kg di petrolio, in termini di energia e di materia prima. Viene comunemente riciclato. Nel 2007 il mercato globale dell'HDPE raggiunse un volume di oltre 30 milioni di tonnellate.[1]

Proprietà

L'HDPE presenta scarse ramificazioni, col risultato che le forze intermolecolari e la resistenza alla trazione sono maggiori che nelle varietà di polietilene meno dense. Le differenze meccaniche sono più rilevanti delle differenze in densità, di modo che l'HDPE possiede una più alta forza specifica.[2] È anche più duro e più opaco e può sopportare temperature più elevate (120 °C/ 248 °F per brevi periodi, 110 °C /230 °F continuamente). Il polietilene ad alta densità, a differenza del polipropilene, non può sopportare le condizioni di autoclave normalmente richieste. La mancanza di ramificazione è ottenuta con una scelta appropriata del catalizzatore (ad esempio catalizzatori di Ziegler-Natta) e delle condizioni di reazione. L'HDPE contiene, come elementi chimici, carbonio e idrogeno.

Applicazioni

L'HDPE resiste a molti diversi solventi ed ha una grande varietà di applicazioni, tra cui:

- Cavi per le telecomunicazioni
- Contenitori
  - Flaconi di detersivo per abiti
  - Bottiglie per il latte
  - Taniche di carburante per veicoli
  - Innaffiatoi
- Mobilio di plastica
  - Tavole pieghevoli
  - Sedie pieghevoli
- Baracche per ricovero attrezzi
- Borse di plastica
- Geomembrane per applicazioni idrauliche (canali, rinforzi di banchine...) e il contenimento di certi composti chimici
- Sistemi di tubazioni resistenti alle sostanze chimiche aggressive
- Mortai per fuochi d'artificio resistenti al calore
- Sistemi di tubazioni per il trasferimento del calore geotermico
- Sistemi di tubazioni per la distribuzione del gas naturale
- Sistemi di tubazioni per l'acqua, per servizi domestici
- Isolatori interni di cavi coassiali
- Barriere per radici
- Protezione dalla corrosione per tubazioni d'acciaio
- Tyvek
- Guide e scatole per snowboard
- Bottiglie che si possano riutilizzare
- Hula hoop moderni
- Piattelli
- Tappi per bottiglie

- Protesi per il seno

L'HDPE è usato anche in amplissimi fogli, resistenti alle sostanze chimiche, per isolare le discariche e impedire l'inquinamento del suolo e delle falde acquifere da parte della parte liquida dei rifiuti.

Uno dei più grandi impieghi dell'HDPE è nei materiali compositi di legno e materie plastiche. In questo si usa per lo più del polimero riciclato.

L'HDPE è largamente usato anche nel commercio di materiali pirotecnici. I mortai di HDPE sono preferiti a quelli d'acciaio o di PVC perché sono più durevoli e, cosa ancora più importante, sono molto più sicuri. Se una granata esplode male nel mortaio, il manufatto di HDPE tende a strapparsi piuttosto che a frantumarsi in detriti affilati che possono uccidere o ferire gli astanti. Il PVC e l'acciaio sono particolarmente inclini a questo, e il loro uso viene evitato ove possibile.

Le bottiglie di latte e altri oggetti cavi realizzati attraverso il *blow molding* sono la più importante area applicativa dell'HDPE - vi si utilizzano annualmente oltre 8 milioni di tonnellate, circa un terzo della produzione mondiale. Sopra tutti, un mercato in crescita per l'HDPE da imballaggio rigido è quello della Cina, dove le prime bottiglie di HDPE per bevande furono importate nel 2005, come conseguenza del suo più elevato tenore di vita. In India e in altre nazioni emergenti densamente popolate l'espansione delle infrastrutture comporta la posa di tubazioni e cavi d'isolamento realizzati in HDPE.[1] Il materiale ha beneficiato del dibattito sulle possibili contaminazioni sanitarie e ambientali provocate dal PVC e dal bisfenolo A associato al policarbonato, così come dei vantaggi che presenta rispetto a vetro, metallo e cartoncino.

Voci correlate

- Polietilene lineare a bassa densità
- Polietilene a bassa densità
- Polietilene ad altissimo peso molecolare
- Polietilene a media densità

Note

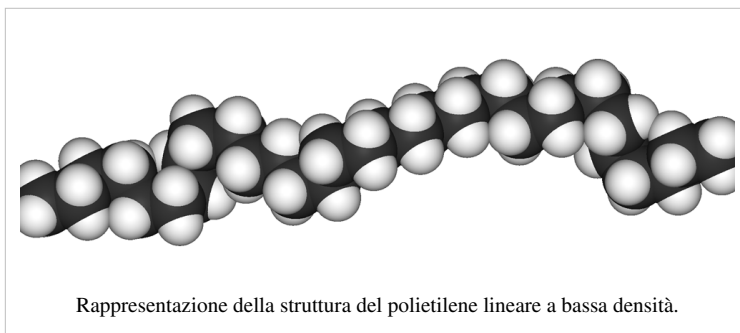
[1] (**EN**) *Studio di mercato: polietilene ad alta densità* (http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polyethylene-hdpe/). Ceresana Research (http://www.ceresana.com/en/)
[2] (**EN**) Confronto di materiali: HDPE ed LDPE (http://www.makeitfrom.com/compare/?left=HDPE&right=LDPE)

Collegamenti esterni

- (**EN**) HDPE per la robotica (http://www.societyofrobots.com/materials_hdpe.shtml)
- (**EN**) Vantaggi e svantaggi dell'HDPE (http://www.ides.com/pm/1_hdpe.asp)

Polietilene lineare a bassa densità

Rappresentazione della struttura del polietilene lineare a bassa densità.

Il **polietilene lineare a bassa densità** (spesso abbreviato come **LLDPE**, dall'inglese *linear low-density polyethylene*) è un polimero a base di polietilene sostanzialmente lineare, con un numero significativo di brevi ramificazioni (*short branching*). Si ricava comunemente dalla copolimerizzazione dell'etene con alcheni a catena più lunga. I polietileni lineari a bassa densità sono strutturalmente diversi dai comuni polietileni a bassa densità (LDPE, *low-density polyethylene*), a causa dell'assenza di ramificazioni lunghe (*long chain branching*). La maggiore linearità dell'LLDPE deriva dai processi di produzione, che sono diversi da quelli dell'LDPE. In generale, l'LLDPE è sintetizzato a temperature e pressioni inferiori attraverso la copolimerizzazione dell'etene e di α-alcheni come il butene, l'esene e l'ottene. Il processo di copolimerizzazione produce un copolimero di LLDPE che ha una distribuzione di pesi molecolari più stretta dell'LDPE convenzionale e differenti proprietà reologiche per la linearità della struttura.

Produzione e proprietà

La produzione di LLDPE è iniziata da catalizzatori contenenti metalli di transizione, in particolare i catalizzatori di tipo Ziegler o Philips. Il processo di polimerizzazione effettivo può essere realizzato in reattori sia in soluzione che in fase gas. Solitamente l'ottene è il comonomero usato in soluzione mentre il butene e l'esene sono copolimerizzati con l'etene in un reattore in fase gas. L'LLDPE resiste maggiormente dell'LDPE alla lacerazione, all'impatto e alle puntura. È molto flessibile e si allunga sotto trazione. Può essere usato per realizzare pellicole più sottili, con maggiore resistenza. Ha anche una buona resistenza agli agenti chimici,buone proprietà elettriche. Tuttavia è meno facile da lavorare dell'LDPE, ha una minore lucentezza e trasparenza, e un intervallo più limitato per la saldatura a caldo.

Processazione

L'LDPE e l'LLDPE hanno proprietà di flusso singolari. L'LLDPE è meno sensibile allo sforzo di taglio a causa della sua più stretta distribuzione di pesi molecolari e delle ramificazioni più corte. Durante un processo come l'estrusione, l'LLDPE rimane più viscoso e quindi più difficile da processare di un LDPE con un valore di *melt flow index* equivalente. La minore sensibilità dell'LLDPE allo sforzo di taglio permette un rilassamento più veloce delle catene di polimero durante l'estrusione: di conseguenza le proprietà fisiche possono cambiare nella parte che si rigonfia all'uscita dall'ugello. Nell'estensione del fuso, l'LLDPE ha una viscosità più bassa a tutte le velocità di trazione: ciò significa che non è soggetto all'indurimento da trazione come fa l'LDPE quando si allunga. Quando aumenta la velocità di deformazione del polietilene, l'LDPE mostra un drammatico incremento della viscosità a causa dell'accavallarsi delle catene. Non si osserva questo fenomeno con l'LLDPE poiché la mancanza di lunghe ramificazioni laterali permette alle catene di scivolare le une accanto alle altre, durante l'elongazione, senza accavallarsi. Questa caratteristica è importante per le applicazioni delle pellicole poiché quelle di LLDPE si possono facilmente assottigliare mantenendo le caratteristiche di forza e resistenza. Le proprietà reologiche dell'LLDPE sono riassunte dalle espressioni "duro nel taglio" e "soffice nell'estensione".

Applicazioni

L'LLDPE ha penetrato quasi tutti i mercati tradizionali del polietilene: è usato per sacchi, sia per uso industriale che domestico(in cui permette di ridurre sensibilmente lo spessore rispetto all'LDPE equivalente), film per imballaggio, giocattoli, coperchi, tubi, secchi e contenitori, rivestimenti di cavi, geomembrane, e tubature flessibili.

L'LLDPE prodotto utilizzando catalizzatori a base di metalloceni è indicato come **mLLDPE**.

Proprietà fisiche

Proprietà	Valore
Densità	0,92 g/cm³
Durezza superficiale	SD48
Resistenza alla trazione	20 MPa
Modulo di flessione	0,35 GPa
Test Izod con intaglio	1.06+ kJ/m
Dilatazione lineare	$20{\times}10^{-5}$/°C
Allungamento alla rottura	>500%
Carico di snervamento	20%
Massima temperatura di lavoro	50 °C
Assorbimento d'acqua	0.01%
Index di ossigeno	17%
Infiammabilità UL-94	HB
Resistività volumetrica	log(16) Ω·cm
Forza dielettrica	25 MV/m
Fattore di dissipazione 1 kHz	909090
Costante dielettrica 1 kHz	2.3
HDT @ 0.45 MPa	45 °C
HDT @ 1.80 MPa	37 °C
Essiccazione del materiale	NA
Intervallo di temperatura di fusione	da 120 a 130 °C
Restringimento della forma	3%
Intervallo di temperatura dello stampo	da 20 a 60 °C

Bibliografia

- Modern Plastic Mid-October Encyclopedia Issue, p. 56, 61

Voci correlate

- Polietilene ad alta densità
- Polietilene a bassa densità

Collegamenti esterni

- (EN) Esempio di proprietà fisiche dell'LLDPE [1]

Note

[1] http://plastics.sabic.eu/_scripts/gradeselector.pl?material=f8c66b8e-ff72-4a0e-8cf2-678b04769dc0&template=material

Polietilene espanso

Il **polietilene espanso** è il nome che acquista il polietilene quando viene trasformato attraverso un processo di espansione chimica o fisica.

Il polietilene espanso si caratterizza per la sua struttura cellulare, che lo rende particolarmente leggero e idoneo all'utilizzo nel settore dell'imballaggio e dell'isolamento termo-acustico.[1][2][3]

Espansione chimica

Il polietilene ottenuto durante il processo di espansione chimica è solitamente "a celle aperte", ovvero presenta una struttura spugnosa, porosa all'umidità, morbido al tatto.

Espansione fisica

Il polietilene espanso prodotto per espansione fisica ha la proprietà di essere costituito da "microcelle chiuse", che lo rendono impermeabile all'acqua, resiliente, con una buona resistenza alla compressione inferiore al 5%, con una rigidità dinamica effettiva media pari a 38 MN/m^3. Queste proprietà fisiche lo rendono adatto all'isolamento acustico in edilizia, per la realizzazione delle partizioni verticali ed orizzontali.

Il processo di espansione fisica si realizza grazie al processo tecnologico che avviene con un impianto di estrusione orizzontale, attraverso un processo di fusione e raffreddamento nel corpo macchina, in zone con diverse temperature e pressioni con un'escursione termica che va da 100 °C a 230 °C con una pressione da 80 a 150 bar. La massa plastica fusa viene fatta avanzare all'interno del corpo macchina e fatta filtrare fino all'iniezione del gas espandente; una testata conformata ne permette l'uscita e ne determina lo spessore, la densità e la forma.

La cellulazione del materiale avviene a causa della caduta di pressione che la massa incontra al momento del contatto con l'ambiente esterno. Il film, che al momento dell'espansione si presenta sotto forma di bolla di un diametro variabile in relazione al calibratore utilizzato, viene tagliato e viaggia ad una velocità relativa allo spessore del prodotto che si vuole ottenere. Steso in foglia piana, viene raccolto per mezzo di un avvolgitore automatico.

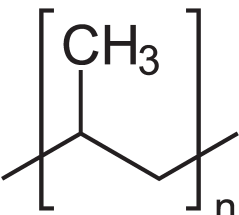
La densità del materiale oscilla da 17 kg/m^3 a 40 kg/m^3. Gli spessori ottenuti vanno da 0,5 mm fino a 15 mm e si presenta come un film avvolto in bobine di un diametro medio di 80 cm.

Il polietilene espanso di spessori maggiori si realizza attraverso l'accoppiatura a caldo di diversi strati di materiale e si presenta in lastre.

Il polietilene a cellule chiuse viene anche utilizzato nella produzione di imbottiture per calzari.[4]

Voci correlate

- Friselina

Note

[1] http://www.architetturaesostenibilita.it/Coibentazione.pdf
[2] http://dau049.poliba.it/admin/doxer/doc/57_1238786419.pdf
[3] http://www.ismaa.it/UploadDocs/4918_Materiali_ed_elementi_costruttivi.pdf
[4] http://www.difesa.it/backoffice/upload/allegati/2009/%7B69AD7217-64A3-4736-894A-9E197C6A3CA2%7D.pdf

Polipropilene

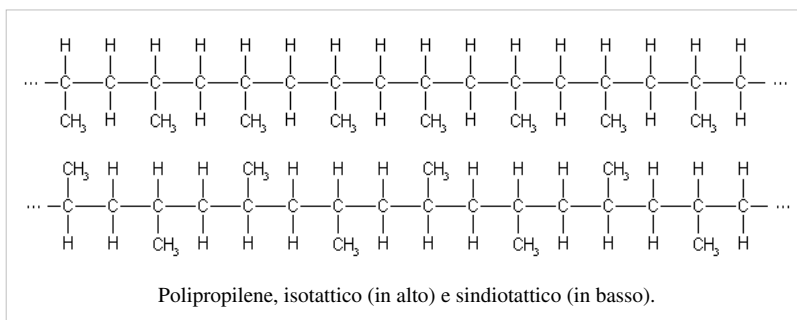
Polipropilene	
Nome IUPAC	
poly(propene)	
Nomi alternativi	
Polipropene; Polipropene 25 [USAN];Polimeri di propene; Polimeri di propilene; 1-Propene	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$(C_3H_6)_n$
Numero CAS	[9003-07-0 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3, in c.s.)	0.855 g/cm^3, amorfo 0.946 g/cm^3, cristallino
Temperatura di fusione (K)	~160 °C

Il **polipropilene** (PP, anche: polipropene) è un polimero termoplastico che può mostrare diversa tatticità. Il prodotto più interessante dal punto di vista commerciale è quello isotattico: è un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura, una bassa densità, una buona resistenza termica e all'abrasione.

La densità del polipropilene isotattico è di 900 kg/m³ e il punto di fusione è spesso oltre i 165 °C. Le proprietà chimiche, determinate in fase produzione, comprendono la stereoregolarità, la massa molecolare e l'indice di polidispersione. Il prodotto atattico si presenta invece come un materiale dall'aspetto gommoso, e ha scarso interesse commerciale (è stato usato solo come additivo).

Storia: produzione e catalisi

Nel 1953 Karl Ziegler scoprì che una miscela di $TiCl_4$ e $AlEt_3$ (alluminio trietile) catalizzano la polimerizzazione dell'etilene a dare il polietilene. Giulio Natta notò immediatamente che tale catalizzatore non era utilizzabile per la produzione di polimeri del propilene: con il catalizzatore di Ziegler si ottenevano solo oligomeri del propilene ad elevato contenuto di prodotto atattico.

Polipropilene, isotattico (in alto) e sindiotattico (in basso).

Nel 1954 Giulio Natta e Karl Rehn[2] scoprirono che una resa elevata di polipropilene isotattico si ottiene con una miscela di $TiCl_3$ cristallino e $AlEt_2Cl$ (Dietil Alluminio Cloruro, DEAC). Peculiarità del cristallo di titanio tricloruro è la presenza di centri metallici in coordinazione ottaedrica ma con insaturazioni della sfera di coordinazione; il propilene è in grado di coordinarsi ai centri metallici attraverso queste lacune, e di polimerizzare in maniera stereospecifica a dare polipropilene isotattico. Un meccanismo ipotizzato, ancora oggi ritenuto il più fondato, fu proposto da Cossee e da Arlman nel 1964.

La produzione venne iniziata dall'industria italiana Montecatini (poi Montedison) e riscosse un ampio successo.

Dopo accurato lavaggio per eliminare eventuali residui di catalizzatore rimasti inclusi nel prodotto (tali ceneri possono dare problemi di corrosione negli impianti dell'acquirente e produttore di oggetti in polipropilene), la resa del catalizzatore di Natta risultava di 4 kg di prodotto per grammo di catalizzatore. Con il catalizzatore sopra citato, inoltre, il 92% del prodotto è costituito da polipropilene isotattico; tale percentuale poteva essere aumentata estraendo il prodotto atattico in eptano bollente. Il prodotto finale sotto forma di polvere, così pulito, viene estruso in pallottole (**pellets**).

Nel 1971 la Solvay sviluppa un nuovo catalizzatore a base di $TiCl_3$ macinato in presenza di un etere altobollente (dibutiletere). Una elevata resa del catalizzatore (circa 16 kg di polipropilene per grammo di catalizzatore) fu ricondotta all'azione dell'etere, che essendo una base di Lewis disattiva alcune specie presenti sul cristallo di $TiCl_3$ potenzialmente dannose all'attività catalitica. Inoltre l'indice isotattico sale al 96%, rendendo inutile il processo di purificazione dall'atattico con notevole miglioramento dell'attività produttiva.

Solo 4 anni dopo viene prodotto un nuovo catalizzatore a base di $TiCl_3$ supportato su $MgCl_2$, che si rivela un ottimo supporto avendo una struttura cristallina quasi identica a quella del $TiCl_3$. Il catalizzatore è additivato con benzoato di (2-etil)esile in qualità di base di Lewis. Le elevatissime rese (325 kg di PP / g di catalizzatore) rendono superflua addirittura la rimozione delle ceneri catalitiche, mentre si ripropone il problema della rimozione dell'atattico (indice isotattico = ~92%). La sostituzione, nel 1981, del benzoato con uno ftalato permette la produzione di polipropilene avente indice isotattico pari al 97%, mentre l'attività catalitica oscilla fra 600 a 1300 kg/g.

Condizioni di reazione e impianto

Il propilene proviene dal cracking di raffineria e deve essere purificato da residui di acqua, ossigeno, monossido di carbonio e composti solforati che possono avvelenare il catalizzatore. Il processo avviene a 60-70 °C e 10 atm di pressione. La reazione è esotermica e l'ambiente di reazione è raffreddato da serpentine e dal monomero di alimentazione (ΔH = 25000 kJ\kg).

Il propilene non reagito viene quindi rimosso e riciclato. Il prodotto isotattico viene recuperato per centrifugazione, mentre il solvente di reazione dovrebbe contenere il prodotto atattico in soluzione. Il prodotto isotattico viene quindi asciugato e additivato da stabilizzanti prima di essere esposto all'aria (la polvere è sensibile all'ossidazione atmosferica). La polvere viene quindi estrusa in pellet.

Applicazioni

Il polipropilene ha conosciuto un grande successo nell'industria della plastica: molti oggetti di uso comune, dagli zerbini agli scolapasta per fare alcuni esempi, sono fatti di polipropilene. Altri esempi di utilizzo del polipropilene sono: i cruscotti degli autoveicoli, i tappi e le etichette delle bottiglie di plastica, le reti antigrandine, le custodie dei CD, le capsule del caffè, i bicchierini bianchi di plastica per il caffè.

Codice identificativo di riciclaggio del polipropilene

Polipropilene per uso tessile

Alcune società del gruppo Montedison producevano polipropilene per uso tessile in forma di fiocco, chiamato commercialmente *Meraklon* e in forma di filo continuo, normalmente usato per la fabbricazione di tappeti e di moquette, con il nome commerciale di *Neofil*.

Etichettatura tessile

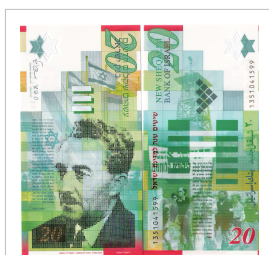
- PP - sigla della denominazione della fibra polipropilenica.

Altri usi

Il polipropilene è usato anche come isolante per cavi elettrici, in alternativa al cloruro di polivinile, per cavi di tipo LSOH in ambienti a bassa ventilazione, come ad esempio le gallerie. Questo impiego è indicato per la caratteristica del polipropilene di emettere meno fumi ed alogeni tossici, che ad alte temperature possono produrre sostanze acide.

Inoltre il polipropilene viene usato per produrre reti per zanzariere plissettate.

L'uso del polipropilene si è esteso a vari campi dell'industria, un esempio importante è l'industria di produzione dei tubi per acqua e gas. Il PP ha recuperato rispetto al PE (polietilene) come materia prima per la costruzione di tubazioni per trasporto di acqua e gas in pressione e non. Il motivo è da ricercare nelle maggiori performance chimiche e soprattutto meccaniche del PP rispetto al PE. Un' altra utilizzazione molto interessante del polipropilene è la costruzione di aeromodelli dinamici che conferisce al velivolo stesso una leggerezza unica. Oggi sono prodotti in PP un numero elevato di oggetti e componenti da costruzione.

Sedia in acciaio e polipropilene

Banconota in polipropilene

Custodia per CD in polipropilene

Vaso in polipropilene

Elapor

L'**Elapor** è il nome commerciale del **polipropilene espanso**. È un materiale simile al polistirolo espanso, ma dotato di elevata elasticità meccanica. Resistente al cianoacrilato, è molto usato nell'edilizia e negli ultimi anni nel modellismo, a causa della peculiare caratteristica di essere in grado di riprendere la forma originale se immerso in acqua bollente. Questa caratteristica lo ha reso utile in particolare nei modellini di aeromobili, i quali sono spesso soggetti a urti o danneggiamenti.

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9003-07-0&language=it

[2] Polymer Pioneers (http://books.google.de/books?id=GjtJfmxvSWgC&pg=PA76&lpg=PA76&dq=karl+rehn+polypropylen&source=bl&ots=jbX0WPJI1K&sig=MGWeu1sXu5BHH4VQREtmedDtmaA&hl=de&ei=HWyDSt_bO6CKmwPRjejKBA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=8#v=onepage&q=&f=false) p. 76

Bibliografia

- Whiteley, Kenneth S., T. Geoffrey Heggs, Hartmut Koch, Ralph L. Mawer, Wolfgang Immel (2000). *Polyolefins* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_487 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_487).

Voci correlate

- Catalizzatori di Ziegler-Natta
- Moplen
- Polietene
- Stampaggio di materie plastiche

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polypropylene

Poliestere

I **poliesteri** sono una classe di polimeri ottenuti per polimerizzazione a stadi via condensazione che contengono il gruppo funzionale degli esteri lungo la catena carboniosa principale. Filati di poliestere vengono utilizzati nell'abbigliamento (in particolare sportivo), nell'arredamento (tende, pavimentazioni, rivestimenti mobili imbottiti). Per abbinare le caratteristiche funzionali ad un maggior comfort a contatto con la pelle spesso vengono tessuti in mischia con fibre naturali come, in particolare, cotone. La loro maggiore applicazione è però nei tessili tecnici (trasporti, geotessili, medicale, dispositivi di sicurezza...).

Particolare di una maglia in poliestere

Per quanto i poliesteri esistano in natura (ad esempio la cutina), più spesso rappresentano una famiglia di prodotti sintetici (la plastica), che include il policarbonato e, soprattutto, il polietilene tereftalato, più comunemente noto come PET. La fibra tessile ottenuta da macromolecole costituite da polietilene tereftalato è disponibile sia come fiocco sia come filo liscio o voluminizzato nonché come microfibra.

I poliesteri sono combustibili, ma, a causa dell'intrinseca termoplasticità, tendono a bruciare con una fiamma autoestinguente.

Classificazione

I poliesteri possono essere suddivisi in:[1]

- **poliesteri saturi**: sono polimeri termoplastici a catena lineare, tra cui il polietilene tereftalato;
- **poliesteri insaturi**: contengono al loro interno dei legami carbonio-carbonio doppi (C=C) o tripli (C≡C); vengono rinforzati con fibre di vetro, trovando applicazione nella costruzione di carrozzerie per automobili o scafi di imbarcazioni;
- **poliesteri modificati** o **resine alchidiche**: sono polimeri reticolati, utilizzati nella produzione di vernici.

Scafo di un'imbarcazione realizzato con poliesteri insaturi rinforzati con fibre di vetro.

Caratteristiche

Le caratteristiche dei fili di poliestere sono oltre ad un'ottima tenacità e resilienza, un'elevata resistenza all'abrasione, alle pieghe e al calore, un elevato modulo di elasticità e una minima ripresa di umidità nonché una buona resistenza agli agenti chimici e fisici. Tutte queste caratteristiche fanno in modo che il poliestere sia impiegato puro o in mista con altre fibre naturali, artificiale o sintetiche. Questa sua caratteristica permette di conferire ai prodotti una mano nervosa, ingualcibilità, resistenza all'usura, stabilità dimensionale (non si restringono) e una facile ripresa della gualcitura anche dopo i lavaggi evitando la stiratura. Si tingono bene. Sfruttando le sue proprietà dielettriche il poliestere viene inoltre impiegato nella produzione di alcuni tipi di condensatore. I tessuti di poliestere, grazie al basso coefficiente di assorbimento dei liquidi, non assorbono l'umidità il che li rende impermeabili e resistenti allo sporco.

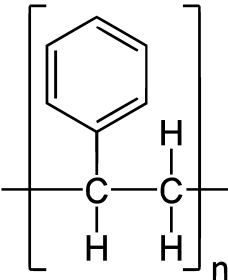
Proprietà termiche

Il poliestere è un materiale dotato di flessibilità, leggerezza ed alta resistenza meccanica. Il basso coefficiente di trasmissione del calore permette di trattenere il calore del corpo con caratteristiche di poco migliori a quelle della lana che, però, ha un maggiore potere coibente.

Note

[1] Brisi, *op. cit.*

Bibliografia

- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, pp. 452-454. ISBN 88-8218-016-6
- *Textiles*, Sara Kadolph e Anna Langford, 8ª edizione, 1998
- Horst Köpnick, Manfred Schmidt (2000). *Polyesters* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll/Ullmann-1/a21_227/sect2.html). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_227 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_227).

Voci correlate

- Polimero
- Tecnofibre
- Terital
- Capilene
- Textilene
- Thermore

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polyesters

Polistirene

Polistirene	
Nome IUPAC	
Polistirene	
Abbreviazioni	
PS EPS HIPS PSE XPS	
Nomi alternativi	
Polistirolo	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$(C_8H_8)_n$
Massa molecolare (u)	104,15 (monomero)
Aspetto	solido incolore in varie forme
Numero CAS	[9003-53-6 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3, in c.s.)	1,050

Il **polistirene** (chiamato anche impropriamente **polistirolo**[2]) è il polimero dello stirene.

È un polimero aromatico termoplastico dalla struttura lineare. A temperatura ambiente è un solido vetroso; al di sopra della sua temperatura di transizione vetrosa, circa 100°C, acquisisce plasticità ed è in grado di fluire;, inizia a decomporsi alla temperatura di 270 °C.

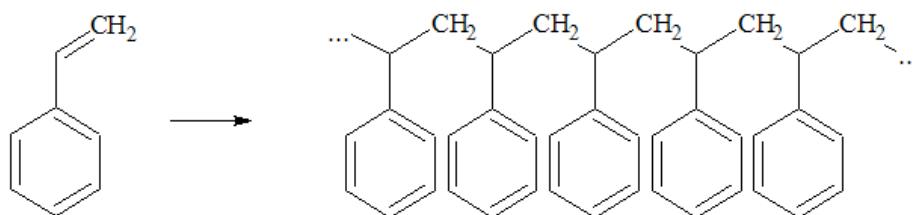
Il polistirene *espanso* si presenta in forma di schiuma bianca leggerissima, spesso modellata in sferette o *chips*, e viene usato per l'imballaggio e l'isolamento.

Chimicamente inerte rispetto a molti agenti corrosivi, è solubile nei solventi organici clorurati (ad esempio diclorometano e cloroformio), in trielina e in alcuni solventi aromatici come (benzene, toluene) e acetone.

Storia

Il polistirene fu scoperto per la prima volta nel 1839 da Eduard Simon[3], uno speziale berlinese. Dalla resina del Liquidambar orientalis distillò una sostanza oleosa, un monomero che chiamò styrol, dal nome tedesco della resina Styrax[4]. Alcuni giorni dopo, notò che il monomero si era trasformato in una gelatina e le attribuì il nome di Styroloxyd (ossido di stirene), pensando che fosse un prodotto di ossidazione. Nel 1845 i chimici John Blyth e August Wilhelm von Hofmann dimostrarono che la stessa trasformazione dello stirene poteva avvenire in assenza di ossigeno, chiamarono la loro sostanza metastirene e fu dimostrato successivamente che la sostanza era identica allo Styroloxyd. Nel 1866 Marcellin Berthelot identificò correttamente il processo come una razione di polimerizzazione

Sintesi

La polimerizzazione dello stirene, spontanea benché lentissima anche a temperatura ambiente se lo stirene non contiene appositi composti *inibitori*, è una reazione di polimerizzazione per addizione che viene spesso iniziata da prodotti (detti *iniziatori*) capaci di produrre radicali, quali ad esempio i perossidi.

La reazione è esotermica, bisogna regolare la temperatura per evitare il surriscaldamento del reattore. La produzione avviene secondo diverse modalità, a seconda del tipo di impianto e dei volumi di produzione coinvolti:

- **in massa**: il reattore contiene solo lo stirene e l'iniziatore, la temperatura viene mantenuta tra i 50 °C ed i 150 °C;
- **in sospensione**: lo stirene viene mantenuto sospeso in acqua per agitazione continua; l'aggiunta dell'iniziatore provoca la polimerizzazione delle gocce di stirene, che si trasformano in sferette di polimero;
- **in emulsione**: lo stirene viene mantenuto in emulsione in acqua attraverso opportuni prodotti tensioattivi.

Codice identificativo di riciclaggio del polistirene

Variando le condizioni di reazione è possibile regolare la lunghezza delle catene polimeriche, solitamente costituite da un numero di monomeri compreso tra 500 e 2000. La lunghezza della catena determina la viscosità del polimero.

Utilizzando appropriati catalizzatori di Ziegler-Natta, si può ottenere polistirene sindiotattico, altamente cristallino ma di scarsa importanza commerciale.

Il polistirene viene generalmente venduto in forma di sferette o piccoli *chips* trasparenti, adatti per essere fusi ed iniettati negli stampi o trasformati, per calandratura, in lastre per termoformatura o per l'accoppiaggio.

Proprietà

In forma non espansa il suo peso specifico è pari a circa 1050 kg/m^3 (da 15kg/m^3 a 100 kg/m^3 nella forma espansa), è trasparente, duro e rigido, possiede discrete proprietà meccaniche ed è resistente a molti agenti chimici acquosi. È un ottimo isolante elettrico per condensatori, ed è praticamente anigroscopico.

Può essere facilmente colorato, sia con tinte lucide che opache. L'aggiunta del colore può essere fatta al momento dello stampaggio, aggiungendo il pigmento direttamente nello stampo, oppure prima dello stampaggio, inglobando il pigmento nella massa del polimero prima di ridurlo in *chips* per lo stampaggio.

Applicazioni

Il polistirene viene usato in molti settori applicativi per le sue proprietà meccaniche ed elettriche.

Il polistirene è inoltre utilizzato come materiale per la creazione di modelli al posto della cera nei processi di fonderia detti a microfusione (*lost foam*). Il vantaggio rispetto alla cera, che deve essere sciolta e fatta uscire dallo stampo, è che il polistirene, a contatto con il metallo fuso, sublima lasciando così la cavità vuota.

Imballaggio in polistirene

È anche largamente utilizzato per i sistemi di isolamento a cappotto, in particolare viene utilizzato l'EPS 120 in pannelli di diverso spessore e di dimensioni da 100X50 centimetri.

Polistirene Espanso Sinterizzato (EPS)

Lastra di polistirene espanso

Si ottiene immergendo in acqua granuli di polistirene e aggiungendo all'acqua una quantità di pentano dal 2% al 8%, si comprime il liquido e il pentano (insolubile in acqua) diffonde nei granuli. I granuli così trattati possono essere stoccati per qualche mese prima di subire l'espansione. I granuli vengono posti in una camera con una parate mobile. Viene soffiato dentro vapore a circa 120-130 °C che provoca il rammollimento della plastica e il successivo rigonfiamento dovuto all'ebollizione del pentano imprigionato nel polimero. Si ottengono quindi sferette di schiuma di polistirolo. La temperatura del vapore viene quindi innalzata per fare fondere la superficie esterna delle sferette. La parete mobile della camera si sposta come in una pressa e sinterizza il monoblocco di pallini di

EPS. Solitamente questi blocchi devono essere tagliati in lastre per poter essere venduti. Possono essere tagliati con un filo caldo o con un filo a movimento intermittente. La densità che si raggiunge è di 20-50 kg/m^3.

Una lastra di polistirene spessa circa 1 cm attraversata dalla luce solare.

XPS polistirolo espanso estruso (continuo)

I granuli di polistirene vengono immessi in un estrusore a vite senza fine dove vengono fusi, si insuffla gas in pressione, e il fuso esce nella forma voluta attraverso una trafila posta in testa all'estrusore. All'uscita, la differenza di pressione determina la schiumatura del gas dal PS. La densità che si raggiunge in questo modo è di 35 kg/m^3.

L'espanso trova ampio uso nella produzione di imballaggi. Inoltre, essendo un isolante termico è molto usato in edilizia per l'isolamento degli edifici e nella realizzazione di pannellature *sandwich* isolanti o per il cosiddetto "isolamento a cappotto".

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9003-53-6&language=it
[2] Il termine "polistirolo", sebbene largamente utilizzato, non è corretto, in quanto secondo la IUPAC la desinenza -olo dovrebbe essere riservata alle sostanze contenenti gruppi -OH.
[3] The history of plastics (http://inventors.about.com/od/pstartinventions/a/plastics.htm)
[4] http://de.wikipedia.org/wiki/Styrax_%28R%C3%A4ucherwerk%29

Bibliografia

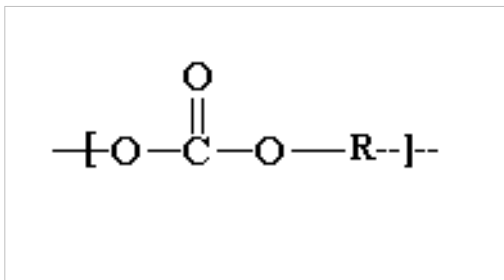
- J.R. Wunsch, *Polystyrene: synthesis, production and applications* (http://books.google.it/books?id=9Oal8DG_7GAC&source=gbs_navlinks_s) (in inglese), iSmithers Rapra Publishing, 2000. ISBN 1-85957-191-3

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Polystyrene

Policarbonato

Un **policarbonato** è un generico poliestere dell'acido carbonico avente formula di struttura:

$$-[O-C(=O)-O-R-]-$$

La sigla DIN 7728 e 16780 del policarbonato è "PC".

Storia

I primi studi su questo polimero risalgono al 1928 da parte di E. I. Carothers della DuPont, ma l'inizio dello sfruttamento commerciale del materiale avviene solo intorno al 1960 da parte della Bayer e della General Electric, in entrambi i casi si tratta del *policarbonato di bisfenolo A*.

I policarbonati di bisfenolo A hanno visto crescere in misura sorprendente il loro utilizzo per le loro proprietà particolari di trasparenza, resistenza termica e meccanica, oltre che per le buone proprietà elettriche e per la durezza.

Caratteristiche

I policarbonati resistono agli acidi minerali, agli idrocarburi alifatici, alla benzina, ai grassi, agli oli, agli alcoli tranne l'alcol metilico e all'acqua sotto i 70 °C. Al di sopra di tale temperatura l'acqua attacca il polimero favorendo una graduale decomposizione chimica. La biodegradabilità è scarsa e richiede tempi lunghi.

A seconda della polimerizzazione i policarbonati di bisfenolo A hanno pesi molecolari medi che variano tra 20.000 e 200.000.

I policarbonati con pesi tra 22.000 e 32.000 vengono processati per iniezione (viscosità intrinseca [ŋ]=0.45-0.58 dL/g a 30 °C in diclorometano), mentre quelli con pesi superiori a 60.000 ([ŋ]=0.95 dL/g) hanno un'alta viscosità del fuso e devono essere processati in soluzione.

Le proprietà meccaniche, quali allungamento, carico a rottura, resistenza all'urto e alla flessione, mostrano un rapido aumento con il peso molecolare fino a raggiungere un plateau per valori del peso molecolare intorno ai 22.000, peso per il quale è ancora garantita una buona lavorabilità per estrusione e stampaggio. Di fondamentale importanza ai fini delle applicazioni del policarbonato è la sua elevata tenacità. Il policarbonato è sensibile all'intaglio, con conseguente riduzione della resistenza a fatica. In caso di usura può essere impiegato solo limitatamente.

Il policarbonato di bisfenolo-A presenta un elevato indice di rifrazione (1.584) dovuto al suo carattere aromatico. La trasparenza e l'assenza di colore permettono una permeabilità alla luce dell'89% nello spettro del visibile. Gli UV vengono assorbiti e causano ingiallimento, si utilizzano perciò degli stabilizzatori come i benzotriazoli o delle protezioni applicate sulla superficie esposta agli agenti atmosferici. La trasparenza del policarbonato, unita alle proprietà meccaniche, fa di esso il sostituto naturale del vetro, a differenza del quale è curvabile a freddo.

Il policarbonato presenta una struttura molecolare stericamente impedita, ciò limita la libertà di rotazione attorno ai legami assiali della catena polimerica con conseguente irrigidimento della stessa. Di conseguenza l'impaccamento delle macromolecole risulta difficile, e la cristallizzazione non avviene spontaneamente. Il polimero può cristallizzare attraverso prolungato riscaldamento ad elevata temperatura (180 °C per otto giorni) o per stiramento dei film a 186 °C.

I policarbonati altamente cristallini fondono a circa 260 °C e sono meno solubili di quelli amorfi, hanno un'alta capacità di concentrare la luce e sono usati per produrre lenti. Di contro presentano il problema di avere una superficie tenera e graffiabile.

La temperatura di transizione vetrosa è di 150 °C, alta se paragonata a quella di molti altri polimeri, il polistirene presenta ad esempio una Tg di 100 °C. Un elevato valore di Tg è sintomo di stabilità dimensionale come pure di una notevole resistenza alla frattura sotto carico, determina inoltre il valore massimo limite della temperatura di uso del materiale per il mantenimento delle proprietà. Il modulo elastico resta costante anche fino a 130 °C. Esistono però anche dei problemi connessi con tale alta temperatura di transizione vetrosa, problemi legati soprattutto alla lavorabilità. L'estrusione del policarbonato prevede infatti temperature intorno ai 300 °C e ciò richiede macchine e stampi speciali, differenti da quelli utilizzabili per la maggior parte delle materie plastiche.

Applicazioni

I policarbonati vengono usati nei più svariati campi di applicazione:

- nell'ottica per le lenti degli occhiali e degli obiettivi delle macchine fotografiche
- Come supporto per informazioni multimediali e non: CD, DVD, Blu Ray nell'elettronica per i computer e per i compact disc (ove un suo derivato è la carta a memoria ottica),
- nel settore dei trasporti per i caschi e per le coperture dei fanali
- Nell'edilizia, al posto dei vetri, policarbonato alveolare.
- nel settore militare (giubotti antiproiettile e scudi antisommossa)
- nel settore dell'aeronautica militare, per i tettucci e i trasparenti dei moderni aeroplani.

Nel campo medico il policarbonato ha trovato largo impiego: la possibilità di sterilizzare in autoclave (poiché Tg=150°C), o mediante raggi gamma alcuni *composti a base di PC*[1] ne ha permesso l'utilizzo nelle apparecchiature per la dialisi artificiale e per la cardiochirurgia, per la prima infanzia e le cure domiciliari (biberon, aerosol, incubatrici).

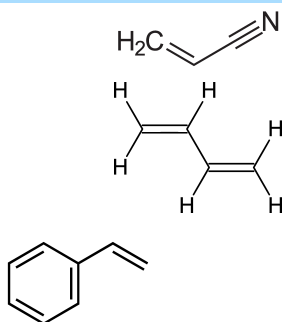
Nell'edilizia civile ed industriale i pannelli in policarbonato, grazie alla loro leggerezza, luminosità, resistenza e versatilità, vengono utilizzati per realizzare coperture e finestrature; e sono sfruttati per le loro caratteristiche anche nel campo del design. Molto utilizzato anche per l'estrusione di tubi.

Note

[1] (http://polimerica.it/index.php?option=com_content&view=article&id=808&catid=3:materie prime&Itemid=71) --

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polycarbonate

Acrilonitrile butadiene stirene

Acrilonitrile butadiene stirene	
Nomi alternativi	
ABS	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$
Massa molecolare (u)	60.000–200.000
Aspetto	solido da incolore a grigio
Numero CAS	[9003-56-9 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3, in c.s.)	1,04-1,12
Solubilità in acqua	insolubile
Temperatura di fusione (K)	378,15 (105 °C)

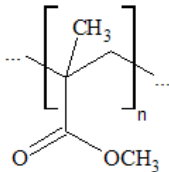
Granuli di ABS

L'**acrilonitrile-butadiene-stirene** o **ABS** (formula chimica $(C_8H_8 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_n$) è un comune polimero termoplastico utilizzato per creare oggetti leggeri e rigidi come tubi, strumenti musicali (soprattutto il flauto dolce ed il clarinetto), teste di mazze da golf, parti o intere carrozzerie automobilistiche, come nella Citroën Méhari, e giocattoli come i famosi mattoncini della LEGO, oltre che come contenitore per assemblaggi di componenti elettrici ed elettronici. Nel campo dell'idraulica i tubi in ABS sono di colore nero, mentre quelli di PVC sono di colore bianco, arancione o grigio.

L'ABS è un copolimero derivato dallo stirene polimerizzato insieme all'acrilonitrile in presenza di polibutadiene, e perciò può essere definito come terpolimero. Le proporzioni possono variare dal 15% al 35% di acrilonitrile, dal 5% al 30% di butadiene e dal 40% al 60% di stirene.

I granuli di plastica in ABS della dimensione minore di 1 micrometro vengono utilizzati negli inchiostri per i tatuaggi poiché hanno la caratteristica di essere particolarmente vividi.

L'ABS trova grande applicazione nella realizzazione di prodotti mediante l'utilizzo di macchine di prototipazione rapida che utilizzano tecniche produttive quali la FDM (*Fused Deposition Modelling*).

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Acrylonitrile butadiene styrene

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9003-56-9&language=it

Polimetilmetacrilato

Polimetilmetacrilato	
Nome IUPAC	
Poli(metil-2-metilpropenoato)	
Abbreviazioni	
PMMA	
Nomi alternativi	
Plexiglas, Perspex, Lucite, Vitroflex, Acrivill, Perclax, Limacryl, Resartglass, Oroglas, Trespex	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	$(C_5O_2H_8)_n$ (monomero)
Massa molecolare (u)	100,117 (monomero)
Numero CAS	[9011-14-7 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/cm^3, in c.s.)	1.19

Il **polimetilmetacrilato** (in forma abbreviata **PMMA**) è una materia plastica formata da polimeri del metacrilato di metile, estere dell'acido metacrilico.

Chimicamente, è il polimero del metacrilato di metile. Nel linguaggio comune il termine **metacrilato** si riferisce generalmente a questo polimero.

È noto anche con i nomi commerciali di **Acrivill**, **Deglas**, **Limacryl**, **Lucite**, **Oroglas**, **Perclax**, **Perspex**, **Plexiglas**, **Resartglass**, **Vitroflex** e **Trespex**.

Questo materiale fu sviluppato nel 1928 in vari laboratori e immesso sul mercato nel 1933 dall'industria chimica tedesca Röhm.

Di norma è molto trasparente, più del vetro, al punto che possiede caratteristiche di comportamento assimilabili alla fibra ottica per qualità di trasparenza, e con la proprietà di essere più o meno in percentuali diverse, infrangibile a seconda della sua "mescola". Per queste caratteristiche è usato nella fabbricazione di vetri di sicurezza e articoli similari, nei presidi antinfortunistici, nell'oggettistica d'arredamento o architettonica in genere.

Proprietà

Il PMMA è spesso usato in alternativa al vetro. Alcune delle differenze tra i due materiali sono le seguenti:

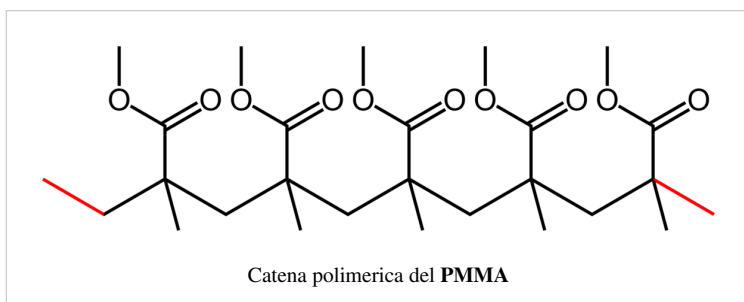
- densità di 1,19 g/cm^3, circa la metà di quella del vetro;
- le lastre possono essere prodotte per estrusione (sigla XT) o per colatura (sigla GS);
- ha un punto di rottura superiore al vetro ed inferiore al policarbonato;
- è più tenero e sensibile ai graffi e alle abrasioni; a questo generalmente si ovvia con un opportuno rivestimento;
- può essere modellato per riscaldamento (termoformatura) a temperature relativamente basse (ha temperatura di transizione vetrosa pari a 110 °C circa);
- è più trasparente del vetro alla luce visibile;
- a differenza del vetro, esistono alcune formulazioni che non fermano la luce ultravioletta (plexiglas GUV-T[2]);
- è trasparente alla luce infrarossa fino a 2800 nm, mentre la luce di lunghezze d'onda maggiore viene sostanzialmente bloccata; esistono specifiche formulazioni di PMMA atte a bloccare la luce visibile e a lasciar passare la luce infrarossa di un dato intervallo di frequenze (usate, ad esempio, nei telecomandi e nei sensori rivelatori di fonti di calore).

Pezzi di PMMA possono essere saldati a freddo usando adesivi a base di cianoacrilati oppure sciogliendone gli strati superficiali con un opportuno solvente-diclorometano o cloroformio. La giuntura che si crea è quasi invisibile. Gli spigoli vivi del PMMA possono inoltre essere facilmente lucidati e resi trasparenti. Tuttavia gli incollaggi professionali vengono effettuati con colle a polimerizzazione da due a cinque componenti; la differenza di qualità con queste colle unita alla tossicità/carcenogenicità della maggior parte dei solventi di fatto va soppiantando le colle monocomponenti.

Il PMMA brucia in presenza di aria a temperature superiori a 460 °C; la sua combustione completa produce anidride carbonica e acqua.

Analogo al PMMA, ma con un atomo di idrogeno al posto del gruppo metile (CH_3) che sporge dalla catena principale, è il polimetilacrilato, un polimero che si presenta come una gomma morbida.

Utilizzi

Catena polimerica del **PMMA**

Tra gli esempi delle sue applicazioni si annoverano i fanali posteriori delle automobili, le barriere di protezione negli stadi e le grandi finestre degli acquari, mentre uno dei maggiori mercati è il settore bagno dove viene impiegato per la realizzazione di vasche da bagno e piatti doccia. Veniva usato nella produzione dei laserdisc e occasionalmente è utilizzato nella produzione dei DVD; per questi ultimi (e per i CD) è tuttavia preferito il più costoso policarbonato, per via della sua migliore resistenza all'umidità.

La vernice acrilica consiste essenzialmente di una sospensione di PMMA in acqua, stabilizzata con opportuni composti tensioattivi, dato che il PMMA è idrofobo.

Il PMMA possiede un buon grado di biocompatibilità con i tessuti umani, viene per questo usato nella produzione di lenti intraoculari per la cura della cataratta. Anche le lenti a contatto rigide sono realizzate con questo polimero; alcuni tipi di lenti a contatto morbide sono invece realizzate con polimeri simili, dove però il monomero acrilico ospita sulla sua struttura uno o più gruppi ossidrile, in modo da rendere il polimero maggiormente idrofilo, HEMA (idrossietilmetacrilato)

In ortopedia il PMMA è usato come "cemento" per fissare impianti, per rimodellare parti di osso perdute o "riparare" vertebre fratturate (Vertebroplastica). Viene commercializzato in forma di polvere da miscelare al momento dell'uso con metacrilato di metile (MMA) liquido per formare una pasta che indurisce gradualmente. Nei pazienti trattati in questo modo, l'odore del metacrilato di metile può essere percepibile nel loro respiro. Benché il PMMA sia biocompatibile, l'MMA è una sostanza irritante. Anche le otturazioni dentali sono realizzate con un "cemento" analogo. In chirurgia estetica, iniezioni di microsfere di PMMA sotto pelle vengono usate per ridurre rughe e cicatrici.

Il PMMA è un materiale sensibile alla corrente che lo attraversa e perciò viene utilizzato anche nell'industria microelettronica nei processi di litografia elettronica. Utilizzato pure per l'elevata conducibilità della luce viene impiegato anche per la realizzazione di fibre ottiche.

In radiologia il perspex è usato per la creazione di fantocci usati per ricerca o per le prove di qualità.

La migliore qualità di lastre in PMMA è certamente ottenuta per colata di uno "sciroppo" acrilico ottenuto prepolimerizzando in reattore agitato il monomero di MMA; La grande esotermia legata però alla polimerizzazione del prodotto rende possibile per la maggioranza dei produttori l'ottenimento di lastre di spessore non superiore ai 3 cm. Oltre questo spessore pochi produttori al mondo possiedono impianti e tecnologie per polimerizzare il PMMA sotto forma di blocco fino a spessori anche superiori ai 400mm. Il destino primario di detti blocchi è artistico (come materia prima per sculture altrimenti non realizzabili con il cristallo), apparecchi medicali e lenti di grossa dimensione, finestrature per i sottomarini e pareti trasparenti per gli acquari oceanici.

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9011-14-7&language=it

[2] Caratteristiche di trasparenza a differenti lunghezze d'onda per le principali tipologie di plexiglas (http://www.atoglas.com/literature/pdf/227.pdf)

Voci correlate

- Stampaggio di materie plastiche

Altre materie plastiche trasparenti

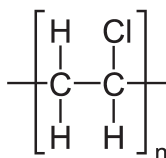
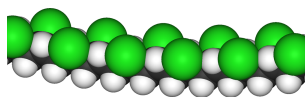
- Polistirene
- Policarbonato

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Acrylic glass

Collegamenti esterni

- (**EN**) Sito dell'azienda Plexiglas (http://www.plexiglas.net/product/plexiglas/en/Pages/default.aspx)
- (**EN**) Sito del produttore inglese del Perspex (http://www.lucite.com)
- (**IT**) Sito del distributore italiano del Perspex (http://www.adreani.it)

Cloruro di polivinile

Cloruro di polivinile	
Nome IUPAC	
policloroetene	
Abbreviazioni	
PVC	
Nomi alternativi	
Polivinilcloruro	
Formula bruta o molecolare	$(C_2H_3Cl)_n$
Massa molecolare (u)	variabile (60 000-150 000)
Aspetto	Solido bianco
Numero CAS	[9002-86-2 [1]]
Densità (g/l, in c.s.)	1,40-1,45 g/cm^3
Solubilità in acqua	insolubile
Temperatura di fusione (K)	~400 (~100-260 °C)

Il **cloruro di polivinile**, noto anche come **polivinilcloruro** o con la corrispondente sigla **PVC**, è il polimero del cloruro di vinile. È il polimero più importante della serie ottenuta da monomeri vinilici ed è una delle materie plastiche di maggior consumo al mondo.

Puro, è un materiale rigido; deve la sua versatilità applicativa alla possibilità di essere miscelato anche in proporzioni elevate a composti inorganici e a prodotti plastificanti, quali ad esempio gli esteri dell'acido ftalico, che lo rendono flessibile e modellabile. Viene considerato stabile e sicuro nelle applicazioni tecnologiche a temperatura ambiente, ma estremamente pericoloso se bruciato o scaldato ad elevate temperature e in impianti inidonei al suo trattamento per via della presenza di cloro nella molecola, che può liberarsi come HCl, come diossina, o come cloruro di vinile monomero.

Plastica riciclabile, a codice SPI - resin identification coding system 3, il PVC viene recuperato solo parzialmente per via degli alti costi di trattamento. In sviluppo vi è la tecnica Vinyloop.

Storia

Il cloruro di polivinile fu osservato per caso in due occasioni nel corso del XIX secolo, prima nel 1835 da Henri Victor Regnault e quindi nel 1872 da Eugen Baumann. In entrambi i casi una massa bianca solida di polimero fu trovata all'interno di bottiglie di cloruro di vinile lasciate esposte alla luce solare.

All'inizio del XX secolo i tentativi di uno sfruttamento commerciale del prodotto da parte del russo Ivan Ostromislenskij e del tedesco Fritz Klatte della Griesheim-Elektron furono frustrati dalla difficoltà di lavorare il materiale, troppo rigido e fragile.

Nel 1926, Waldo Semon della B.F. Goodrich sviluppò una tecnica per rendere lavorabile il PVC, miscelandolo con degli additivi plastificanti. Il prodotto risultante, più flessibile e facile da lavorare, raggiunse presto un diffuso utilizzo.

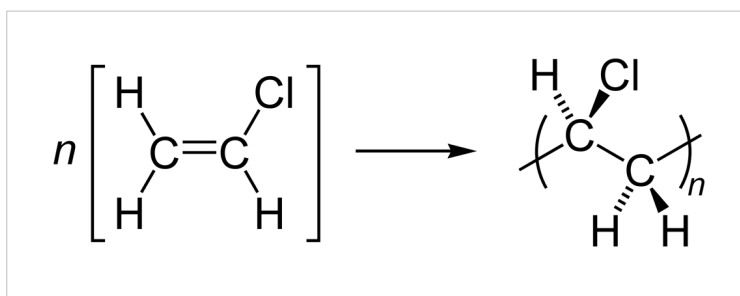
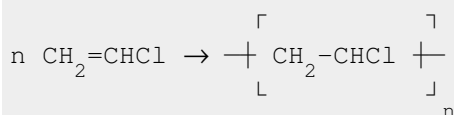
I primi co-polimeri a base di cloruro di polivinile e acetato di polivinile furono prodotti dalla statunitense Union Carbide nel 1927; sei anni dopo, in Germania la IG Farben brevettava le tecniche di polimerizzazione in emulsione.

In Italia, uno dei principali produttori di PVC è stata la Montedison, che aveva nel polo petrolchimico di Porto Marghera, a Venezia, i suoi impianti di produzione del polimero e del monomero corrispondente. La prima impresa ad iniziare la produzione industriale di PVC in Italia fu invece la S. A. Ursus Gomma di Vigevano (PV) che costruì, nel 1939, un nuovo impianto appositamente per la lavorazione del nuovo materiale. Brescia è stata fino agli anni '90 un importante centro per la produzione di PVC.

Sintesi

La reazione di polimerizzazione del cloruro di vinile porta alla formazione di lunghe molecole lineari

Veduta di un impianto per la produzione di PVC.

$$n\ CH_2{=}CHCl \rightarrow -\!\left[\ CH_2{-}CHCl\ \right]_n\!-$$

e viene innescata dall'aggiunta di un *iniziatore*, ovvero un composto capace di generare radicali.

La reazione è tale da privilegiare un abbinamento *testa-coda* delle molecole di cloruro di vinile, ovvero con gruppi alternati $-CH_2-$ e $-CHCl-$ lungo la catena.

La reazione di polimerizzazione è esotermica, ovvero produce calore, pertanto la temperatura all'interno del reattore deve essere controllata in modo da impedire il surriscaldamento della massa di reazione, che potrebbe portare anche ad una reazione esplosiva. Per tale ragione la sintesi del PVC viene raramente condotta *in massa*, ovvero aggiungendo l'iniziatore ad una massa di cloruro di vinile. Anche quando la reazione in massa viene mantenuta sotto controllo, si possono originare dei locali surriscaldamenti che alterano sensibilmente le proprietà meccaniche e l'aspetto del polimero ottenuto.

Per disperdere il calore di reazione, la reazione viene condotta in soluzione, in emulsione o in sospensione; in questo modo il mezzo liquido (un solvente o l'acqua) asporta il calore evaporando; i vapori vengono quindi condensati e riciclati nel reattore.

- **in soluzione**: il cloruro di vinile viene disperso in un solvente organico in cui il polimero sia insolubile, in questo modo la reazione procede in condizioni controllate ed il polimero viene purificato per semplice filtrazione. Pur ottenendo un polimero molto puro e dalle caratteristiche omogenee, il metodo trova applicazione solo su scala di laboratorio o di impianto pilota, dati i rischi ambientali e di sicurezza che pone l'utilizzo in grandi quantità di solventi organici.
- **in emulsione**: il cloruro di vinile, liquefatto per azione della pressione, viene emulsionato in acqua con aggiunta di sostanze che stabilizzano l'emulsione; al termine della reazione si ottiene un lattice dal quale il polimero viene separato per asciugatura con aria calda o per precipitazione. Il PVC ottenuto per emulsione presenta una migliore attitudine alla lavorazione perché per aggiunta di plastificanti risulta più fluido e facile da stampare, è tuttavia poco indicato per applicazioni speciali, data la sua maggiore igroscopicità rispetto al PVC ottenuto con altri processi e le peggiori proprietà elettriche, dovute alla presenza di residui dei prodotti necessari per stabilizzare l'emulsione e coagularla successivamente.
- **in sospensione**: è il processo più diffuso e consiste nel mantenere il cloruro di vinile disperso in acqua tramite agitazione e presenza di sostanze tensioattive; con l'aggiunta dell'iniziatore, ogni goccia di monomero polimerizza separatamente e si trasforma in una sferetta di polimero, recuperata per filtrazione e asciugatura.

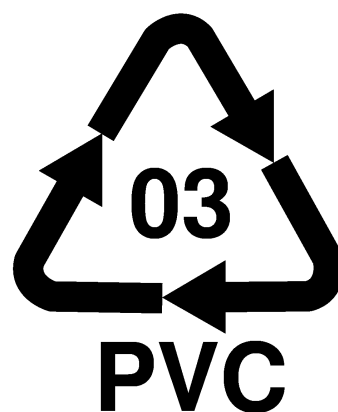
Proprietà

Codice identificativo di riciclaggio del PVC

Al termine delle reazioni di polimerizzazione si presenta come polvere o come granulato bianco; la densità è generalmente 1,40-1,45 g/cm^3.

Risulta essere molto sensibile alla luce ad al calore; questi hanno su di esso un effetto degradativo che si manifesta dapprima con l'ingiallimento e (a temperature più elevate, di circa 180 °C)[2] con la decomposizione dalla quale si libera acido cloridrico, per questa ragione viene pertanto stabilizzato. Il PVC plastificato, ovvero addizionato di additivi plastificanti che ne aumentano la morbidezza, è abitualmente stabilizzato con l'aggiunta di formulati contenenti soprattutto sali di calcio (stearato, ricinoleato), bario e zinco. Il PVC rigido viene abitualmente stabilizzato con derivati organometallici dello stagno, con saponi di piombo o di calcio e zinco. In passato sono stati usati anche carbossilati di cadmio, abbandonati in Europa per via della tossicità di questo metallo. I derivati del cadmio sono ancora usati al di fuori dell'Unione Europea.

Applicazioni

Raccordi e tubazioni di PVC

Gli utilizzi del PVC sono innumerevoli, per aggiunta di prodotti plastificanti può essere modellato per stampaggio a caldo nelle forme desiderate. Può essere ridotto a pellicola oppure a liquido con cui vengono spalmati tessuti o rivestite superfici, serbatoi, valvole, rubinetti, vasche e fibre tessili artificiali.

Le applicazioni più rilevanti sono la produzione di tubi per edilizia (ad esempio grondaie e tubi per acqua potabile) profili per finestra, pavimenti vinilici, pellicola rigida e plastificata per imballi e cartotecnica.

In termini applicativi, il PVC è la materia plastica più versatile conosciuta. È il "vinile" per antonomasia usato per la produzione dei dischi.

PVC per uso tessile

Di PVC per uso tessile ne esistono più tipi. Il primo tipo, commercialmente chiamato Movil, fu prodotto in Francia già nel '49 a partire da PVC essenzialmente amorfo. Un secondo tipo, commercialmente chiamato Leavil, è costituito da PVC cristallino ed è di qualità migliore.

Trovò diffusione per i pigiamini dei bambini, perché migliori dal punto di vista ignifugo. Per lo stesso motivo le fibre cloroviniliche vengono usate per la produzione di parrucche.

Nel complesso la produzione di fibre cloroviniliche fu, però, presto quasi abbandonata.

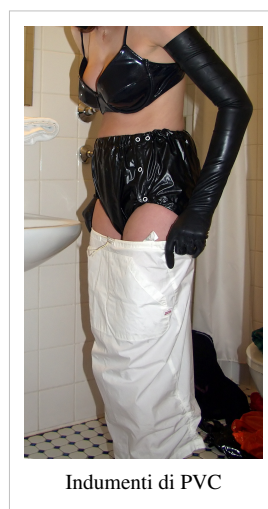
Indumenti di PVC

Igiene industriale

Il monomero del PVC, il cloruro di vinile, è considerato un potente cancerogeno. In particolare a Venezia è stato celebrato un processo per omicidio colposo riguardante i vertici della Montedison di Porto Marghera, che ha avuto ampia risonanza vista l'accertata mancanza di precauzioni volte a minimizzare l'assorbimento di PVC da parte degli operai[3].

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9002-86-2&language=it

[2] IFA GESTIS - Stoffdatenbank (http://biade.itrust.de/biaen/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0)

[3] *www.petrolchimico.it - Raccolta degli atti processuali* (http://www.petrolchimico.it/Petrolchimico/home_petrolchimico.htm). URL consultato il 16-07-2010.

Bibliografia

- Stuart Patrick; Rapra Technology Limited, *Practical guide to polyvinyl chloride* (http://books.google.it/books?id=8j3elWO9ebcC&source=gbs_navlinks_s), iSmithers Rapra Publishing, 2005. ISBN 1-85957-511-0
- Haiyan Xu, *Experimental Investigation of the Pulmonary Toxicity of Polyvinyl Chloride Particles* (http://books.google.it/books?id=H2qXTVj6h_4C&source=gbs_navlinks_s), Leuven University Press, 2003. ISBN 90-5867-350-2

Voci correlate

- Disco in vinile
- Movil
- Leacril
- Ciclorama
- Stampaggio di materie plastiche
- Cloruro di vinile
- 1,2-dicloroetano
- Tubo da giardinaggio
- PVC-O

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:PVC

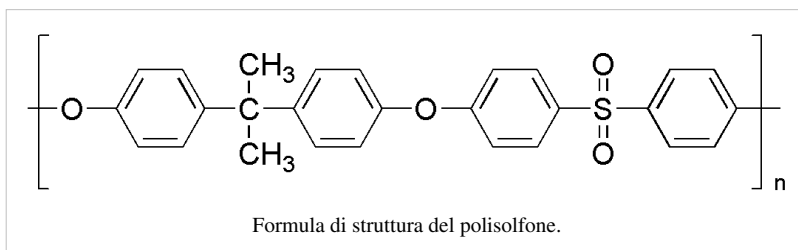
Collegamenti esterni

- Scheda di sicurezza (http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnitl/nitl1487.html)
- Indicazioni di sicurezza (http://www.chemblink.com/products/9002-86-2.htm)
- Antitrust PVC (http://www.agcm.it/agcm_ita/DSAP/DSAP_287.NSF/218c8abc30b4e077c1256a470060e61b/b72ef06fa9d0cc3ac12565c400342dc9?OpenDocument)

Polisolfone

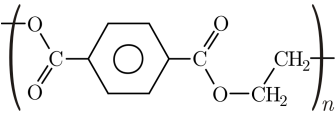
Il **polisolfone** o **polieteresolfone** (o **PSU**) è un materiale termoplastico ad elevata robustezza.

Formula di struttura del polisolfone.

Viene impiegato come dielettrico nei condensatori, e per la produzione di membrane artificiali. Viene utilizzato anche nella produzione di *biberon* e contenitori per alimenti, grazie alla sua atossicità.

Alcune tra le aziende fornitrici sono: Solvay Advanced Polymers, BASF, HOS-Technik e PolyOne Corporation

Produzione

Un tipico polisolfone viene prodotto facendo reagire difenolo e bis(4-clorofenil)solfone, con la formazione di polietere tramite eliminazione di cloruro di sodio:

$$\mathrm{n\ HOC_6H_4OH + n\ (ClC_6H_4)_2SO_2 + n\ Na_2CO_3 \rightarrow [OC_6H_4OC_6H_4SO_2C_6H_4]_n + 2n\ NaCl + n\ H_2O + n\ CO_2}$$

Il difenolo utilizzato è in genere bisfenol-A oppure 1,4-diidrossibenzene. Tale polimerizzazione a stadi richiede un monomero ad elevata purezza per la produzione di prodotti ad alto peso molecolare.[1]

Note

[1] David Parker, Jan Bussink, Hendrik T. van de Grampel, Gary W. Wheatley, Ernst-Ulrich Dorf, Edgar Ostlinning, Klaus Reinking, "Polymers, High-Temperature" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH: Weinheim. DOI: 10.1002/14356007.a21_449

Polietilene tereftalato

Polietilene tereftalato	
Abbreviazioni	
PET, PETE, PETP o PET-P	
Formula bruta o molecolare	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Aspetto	solido incolore e inodore
Numero CAS	[25038-59-9 [1]]
Densità (g/cm^3, in c.s.)	1,370 (amorfo), 1,455 (cristallino)
Indice di rifrazione	1,5750
Solubilità in acqua	insolubile
Temperatura di fusione (K)	533

Il **polietilene tereftalato** o **polietilentereftalato** (denominazioni commerciali: **Arnite**, **Impet** e **Rynite**, **Ertalyte**, **Hostaphan**, **Melinex** e **Mylar films**, e le fibre **Dacron**, **Diolen**, **Tergal**, **Terital**, **Terylene** e **Trevira**), fa parte della famiglia dei poliesteri, è una resina termoplastica composta da ftalati adatta al contatto alimentare.

In funzione dei processi produttivi e della storia *termica* può esistere in forma amorfa (trasparente) o semi-cristallina (bianca ed opaca).

Viene utilizzato anche per le sue proprietà elettriche, resistenza chimica, prestazioni alle alte temperature, autoestinguenza, rapidità di stampaggio.

Viene indicato anche con le sigle **PET**, **PETE**, **PETP** o **PET-P**.

Il PET si decompone alla temperatura di 340 °C, con formazione di acetaldeide e altri composti.[2]

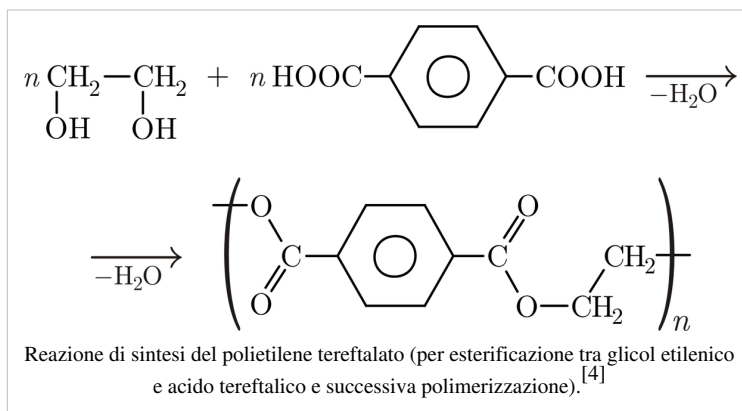
Produzione

Il polietilene tereftalato è da considerarsi una commodity, in quanto viene prodotto in enormi in quantità. In particolare la produzione di PET è salita da 7,8 milioni di tonnellate nel 2001 a 12,3 milioni di tonnellate nel 2006.[3] La maggiore domanda di PET si ha in Cina, la quale nel 2006 deteneva il 55% della domanda globale di PET.[3]

La produzione del PET può avvenire attraverso uno dei seguenti processi:[5]

- esterificazione tra acido tereftalico e glicol etilenico (con formazione di acqua), attivata termicamente (si opera a temperature comprese tra 230-250 °C e pressione di 3 atm);
- transesterificazione tra glicol etilenico e dimetil tereftalato (con formazione di metanolo).

$$n\,\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2} + n\,\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{} \left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$$

Reazione di sintesi del polietilene tereftalato (per esterificazione tra glicol etilenico e acido tereftalico e successiva polimerizzazione).[4]

Entrambi i processi portano alla formazione di bis-2-idrossietiltereftalato, che è il monomero del polietilentereftalato.

Segue quindi la polimerizzazione, che è una reazione di policondensazione dei monomeri (con formazione di glicol etilenico reimmesso nel processo), che viene catalizzata da triossido d'antimonio (Sb_2O_3), il quale può migrare e ritrovarsi nei prodotti finiti.

Da entrambe le reazioni di esterificazione e transesterificazione si può formare del diglicole etilenico, che può essere assorbito dal polimero e far abbassare le proprietà del polimero stesso a causa della sua termodegradabilità.

Produzione di copolimeri

Oltre alla forma omopolimera, è possibile la copolimerizzazione, ad esempio con alcoli bifunzionali di peso molecolare superiore al glicol etilenico, o con isomeri dell'acido tereftalico. Si ottengono prodotti con diverse proprietà conseguenti a modifiche dell'*habitus* cristallino, utili in usi particolari del prodotto, per migliorare la termoformabilità o la stabilità dimensionale del polimero.

Usi

Esempi di applicazioni sono: film (ad esempio Mylar di DuPont), tubi, bottiglie, contenitori, etichette, pelli per batteria ed etichette *sleeves*. È utilizzato inoltre nel nuovo LHC del CERN come isolante tra i magneti (1.9 K) e l'ambiente esterno (293 K).

Boccioni in PET

Uso alimentare

Il polietilene tereftalato viene utilizzato principalmente per costruire contenitori per bevande (66%) e per cibi (8%).[3]

Il brevetto delle bottiglie in PET risale al 1973 e appartiene al chimico Nathaniel Wyeth.[6]

Sicurezza alimentare

Spolette in Dacron

La compatibilità del PET al contatto con gli alimenti (così come di tutte le materie plastiche) è sancita dalla Direttiva 2002/72/CE della Commissione Europea e successive modifiche (l'ultimo emendamento in vigore è il (EC) No 975/2009). Si continuano comunque ad effettuare indagini per la verifica di eventuali nuovi rischi per la salute nei prodotti usati come contenitori per alimenti.[7] La maggior parte delle bottiglie per l'acqua in commercio nei supermercati è in PET che ha un valore inferiore al PE (polietilene) con cui è formato il tappo. Per questo motivo si sono diffuse raccolte di tappi per varie associazioni benefiche.[8]

Dacron e Terylene

Film polimerico in Mylar

Il Dacron è un marchio registrato nel 1951 dalla DuPont,[9] negli Stati Uniti d'America.[10]

È stato realizzato dalla Dupont a partire dal Terylene, un marchio registrato in Gran Bretagna dalla Imperial Chemical Industries, che lo produsse a partire dal 1941.[11]

Viene impiegato per realizzare indumenti, vele per imbarcazioni e corde.[12] Viene inoltre utilizzato in chirurgia per costruire vasi sanguigni artificiali.[13]

Preparazione del Dacron

La produzione del Dacron prevede quattro fasi principali: resinatura, fissaggio, calandratura e appretto. Nella resinatura il tessuto viene impregnato di una resina a base di formaldeide, in modo da plastificarlo. Successivamente viene riscaldato fino a che la trama non si ritrae del 10%. Questo serve a rendere la trama più compatta. Per aumentare ulteriormente la compattezza il tessuto viene fatto passare attraverso dei rulli riscaldati, che stabilizzano le tensioni. L'ultima fase, l'appretto, consiste nello spruzzare sul tessuto resine sintetiche epossidiche, per rendere migliore la finitura superficiale.

Riciclaggio

Simbolo associato al PET secondo la classificazione SPI (Society of the Plastics Industry)

Una volta raccolte, le varie forme di PET vengono mandate ai centri di riciclaggio dove vengono fatte passare attraverso delle macine che convertono il materiale in forma di polvere. Questa polvere attraversa poi un processo di separazione e pulitura che rimuove tutte le particelle estranee come carta, metalli o altri materiali plastici.

Essendo stato ripulito, in accordo alle specificazioni del mercato, il PET recuperato viene venduto ai produttori che lo convertono in una varietà di prodotti come tappeti, cinturini e contenitori per usi non alimentari.

Esistono, tuttavia, due processi di depolimerizzazione (metanolisi e glicolisi), disponibili sul mercato, in grado di riportare la polvere di PET ripulita allo stato di monomero o di materia prima originale. Questo materiale può essere purificato e successivamente riutilizzato per la produzione di PET ad uso alimentare.

Lo smaltimento del polietilene tereftalato può essere effettuato in due modi: riciclaggio chimico e riciclaggio meccanico. Il riciclaggio chimico consiste nella depolimerizzazione della polvere del prodotto, precedentemente ricavata, che riporta il polietilene tereftalato alla materia grezza iniziale, cioè al PTA, acido purificato tereftalato, o al DMT, dimetilene tereftalato, o ancora MEG, monoglicole etilenico. La depolimerizzazione può essere attuata attraverso glicolisi, idrolisi, o metanolisi. Tutti questi procedimenti sono vantaggiosi dal punto di vista economico solo per lo smaltimento di grandi quantità di poliestere. Il risultato è però soddisfacente, poiché restituisce in prodotto di ottima qualità e non deprezzato. Il riciclaggio meccanico, invece, è più conveniente per quantità minori e restituisce prodotti di minore qualità e quindi deprezzati. Esso consta di cinque principali passaggi: selezione, taglio, lavaggio, estrusione e confezionamento. Inizialmente i materiali sono caricati su un nastro trasportatore e selezionati per colore e tipo; una volta selezionati vengono ridotti in piccoli pezzi. Nel passaggio del lavaggio la plastica viene lavata per levare ogni impurità. Successivamente il materiale è scaldato ed estruso in granuli, infine messo in contenitori ed etichettato.

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=25038-59-9&language=it
[2] IFA GESTIS - Stoffdatenbank (http://biade.itrust.de/biaen/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0)
[3] http://www.icis.com/V2/chemicals/9076426/polyethylene-terephthalate/uses.html
[4] La figura non mostra la formazione dell'intermedio bis-2idrossietiltereftalato.
[5] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 2.2
[6] http://www.napcor.com/PET/funfacts.html
[7] Westerhoff, Paul, Panjai Prapaipong, Everett Shockb, Alice Hillaireau (2007). *Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water.* (http://geopig.asu.edu/people/Prapaipong/publications/Westerhoff2007.pdf). Water Research **42** (3): 551-6 (in inglese). DOI: 10.1016/j.watres.2007.07.048 (http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.048). URL consultato il 2009-08-05.
[8] La vera storia dei tappi di plastica... benefici (http://www.cicap.org/new/articolo.php?id=101679)
[9] http://www.wired.com/thisdayintech/2009/05/dayintech_0508/
[10] http://www.maurofornasari.com/tecnica/ildacron.htm
[11] http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyester.htm
[12] Dizionario Hoepli - *dacron* (http://dizionari.hoepli.it/Dizionario_Italiano/parola/dacron.aspx?idD=1&Query=dacron)
[13] http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/ency/article/002345.htm

Bibliografia

- Horst Köpnick, Manfred Schmidt (2000). *Polyesters* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll/Ullmann-1/a21_227/sect2.html). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_227 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_227).

Voci correlate

- Poliesteri
- Preforma in PET
- Terital

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polyethylene terephthalate

Collegamenti esterni

- (EN) Polyethylene Terephthalate Polyester (PET, PETP) - Properties and Applications - Supplier Data by Goodfellow (http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2047)
- (EN) Etimologia del marchio "Dacron" (http://www.etymonline.com/index.php?allowed_in_frame=0&search=Nylon&searchmode=none)
- (EN) The Safety of Polyethylene Terephthalate (PET) (http://www.plasticsinfo.org/beveragebottles/Safety_PET.pdf)

Poliammide

Le **poliammidi** (**PA**) sono macromolecole caratterizzate dal gruppo ammidico CO-NH, da cui dipendono molte proprietà di questo tipo di composti.

Poliammide vista al microscopio

Le poliammidi possono essere sintetizzate tramite polimerizzazione per condensazione di un acido dicarbossilico e di una diammina[1][2] oppure tramite polimerizzazione per apertura d'anello di un lattame.[3]

La sigla utilizzata nell'etichettatura tessile per identificare le poliammidi è "PA".

Classificazione delle poliammidi

Alle poliammidi appartengono due tipi di materiali:[4]

- nylon: poliammidi alifatiche e semiaromatiche[5]
- aramidi (Kevlar e Nomex): poliammidi aromatiche.

Esistono inoltre numerosi tipi di poliammidi ottenute facendo reagire tra loro le molecole più diverse che contengono le funzioni adatte alla formazione di tale legame caratteristico. Ad esempio, dal punto di vista chimico, anche le proteine sono sistemi poliammidici, poiché sono caratterizzate dal legame tra un gruppo acido -CO e un gruppo amminico -NH.

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{CO}-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{CO}- \right)_n$$

Nylon 66

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{CO}- \right)_n$$

Nylon 6

Formula di struttura di due poliammidi: il nylon 6,6 (in alto) e il nylon 6 (in basso)

Poliaramidi

Una classe particolare di nylon speciali, detti **poliaramidi** è ottenuta da diammine aromatiche e acidi aromatici. I più conosciuti sono il Nomex ed il Kevlar.[6]

Formula di struttura del Nomex, un aramide.

- Il Nomex deriva dalla policondensazione dell'acido isoftalico e della m-fenilendiammina. Presenta una grossa capacità antifiamma e viene usato per la realizzazione delle tute dei Vigili del Fuoco.
- Il Kevlar deriva dalla policondensazione dell'acido tereftalico e della p-fenilendiammina. La sua caratteristica principale è la grossa resistenza alle trazioni e agli urti. Viene usato in svariati campi, dalle corde per gli alpinisti ai giubbotti antiproiettile.

Note

[1] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 1
[2] Brisi, *op. cit.*
[3] Weissermel-Arpe, *op. cit.*, p. 239
[4] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 2
[5] Talvolta con il termine "nylon" si indica (impropriamente) l'intera classe delle poliammidi.
[6] Weissermel-Arpe, *op. cit.*, p. 240

Bibliografia

- Kohan, Melvin I., Steve A. Mestemacher, Rolando U. Pagilagan, Kate Redmond (2003). *Polyamides* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_179.pub2 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_179.pub2).
- Estes, Leland L. (2002). *Fibers, 4. Synthetic Organic* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a10_567 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a10_567).
- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, p. 448. ISBN 8-882-18016-6
- Klaus Weissermel; Hans-Jürgen Arpe, Charlet R. Lindley, *Industrial organic chemistry* (http://books.google.com/books?id=OUGVPYqtnNgC&dq=weissermel+arpe+"industrial+organic+chemistry"&hl=it&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), Wiley-VCH, 2003, pp. 239-266. ISBN 3-527-30578-5

Voci correlate

- Nylon
- Kevlar
- Nomex

Nylon

Il **nylon** (pronuncia: **nailon**) è una famiglia particolare di poliammidi sintetiche.

Con il termine di nylon si indicano in particolare le poliammidi alifatiche, ma talvolta lo stesso termine si usa (impropriamente) per indicare anche la classe delle poliarammidi (a cui appartengono il Kevlar e il Nomex), che sono invece delle poliammidi aromatiche.

I nylon sono usati soprattutto come fibra tessile e per produrre piccoli manufatti.[1]

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_6-\mathrm{NH}-\mathrm{CO}-(\mathrm{CH_2})_4-\mathrm{CO}- \right)_n$$

Nylon 66

$$\left(-\mathrm{NH}-(\mathrm{CH_2})_5-\mathrm{CO}- \right)_n$$

Nylon 6

Formula di struttura di due nylon: il nylon 6,6 (in alto) e il nylon 6 (in basso)

Cenni storici

Il primo a sintetizzare le poliammidi fu Wallace Hume Carothers. Carothers sintetizzò la poliesametilenadipamide (o nylon 6,6) in un laboratorio della DuPont di Wilmington (Delaware, USA), il 28 febbraio 1935.[1] Il processo di sintesi del nylon 6,6 (realizzato a partire dall'acido adipico e da esametilendiammina) fu brevettato nel 1937 e commercializzato nel 1938.[2][3]

Il nylon 6 fu prodotto per la prima volta da Paul Schlack nei laboratori della IG Farben nel 1938, a partire dal caprolattame come reagente.[1] Il processo di sintesi del nylon 6 fu brevettato nel 1941 e quindi commercializzato sotto il nome di "Perlon".[2]

Origine del nome

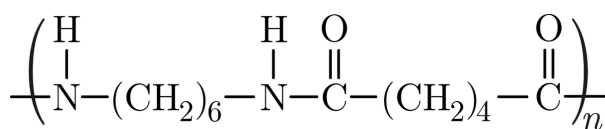
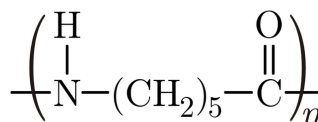
Nel 1940 John W. Eckelberry della DuPont dichiarò che le lettere "nyl" furono scelte a caso ed il suffisso "-on" fu adottato perché già presente in nomi di altre fibre (cotone, in inglese *cotton*, e rayon). Una successiva pubblicazione della DuPont[4] spiegò che il nome scelto inizialmente fu "no-run", dove "run" assumeva il significato di *"unravel"*, "disfarsi", e che fu modificato per migliorarne il suono ed evitare potenziali reclami.

Una leggenda metropolitana vuole che *nylon* altro non sia che l'acronimo di: *Now You've Lost Old Nippon*. Questo perché in seguito agli avvenimenti della seconda guerra mondiale il Giappone impedì l'importazione di seta dalla Cina che serviva agli Stati Uniti per tessere i paracadute dei soldati. A questo punto gli Stati Uniti si ingegnarono e crearono questo nuovo materiale sostitutivo dandogli appunto tale acronimo. Un'altra leggenda metropolitana vuole, invece, che il nome derivi da quelli di New York e Londra, ma nemmeno di questo si hanno prove.[5]

Nomenclatura

Le poliammidi alifatiche possono essere del tipo "**AB**" o "**AABB**", dove le lettere A e B indicano rispettivamente i gruppi funzionali -NH e -CO.[6]

Le poliammidi del tipo AB hanno formula generale $(\text{-NH-}(\mathrm{CH_2})_x\text{-CO-})_n$ (essendo n il numero di unità ripetitive), mentre le poliammidi del tipo AABB hanno formula generale $(\text{-NH-}(\mathrm{CH_2})_x\text{-NH-CO-}(\mathrm{CH_2})_{(y-2)}\text{-CO-})_n$.[7]

Il nome della poliammide alifatica è composta dal termine "nylon" (o più raramente "poliammide") seguito da uno o due numeri, i quali rappresentano il numero di atomi di carbonio che compongono l'unità ripetitiva. Siccome nel caso delle poliammidi di tipo AB (come il nylon 6) ogni unità ripetitiva è costituita da una singola catena idrocarburica legata ai gruppi -NH -CO, un solo numero (x) è sufficiente a identificare la poliammide in questione, mentre nel caso di poliammidi di tipo AABB (come il nylon 6,6) ogni unità ripetitiva è costituita da due catene idrocarburiche separate dai gruppi -NH -CO, per cui sono necessari due numeri (x,y) per identificare univocamente la poliammide

in questione.[6]

Poiché le poliammidi alifatiche vengono prodotte per condensazione, i numeri che seguono il termine "nylon" corrispondono anche al numero di atomi di carbonio contenuti nei monomeri impiegati. Nel caso di poliammidi AABB, il primo numero indica gli atomi di carbonio nel monomero che contiene il gruppo amminico, mentre il secondo numero indica gli atomi di carbonio nel monomero che contiene il gruppo acido.[7]

Tipologie di nylon

Dal punto di vista chimico, i nylon sono poliammidi. Vengono sintetizzati attraverso una reazione di polimerizzazione a stadi.[8]

I primi nylon ad essere prodotti furono il nylon 6 e il nylon 6,6.

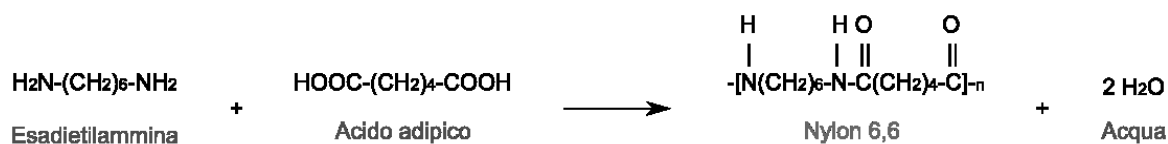
Dopo lo sviluppo del *nylon 6,6* e del *nylon 6* sono stati molti i tentativi di polimerizzazione tra un diacido e una diammina ed il termine *nylon* è passato ad indicare tutta la famiglia di specie macromolecolari. In particolare i numeri che seguono il nome indicano rispettivamente il numero di atomi di carbonio provenienti dalla diammina e il numero di carboni provenienti dal diacido. Così si ha il *nylon 6,7*, il *nylon 8,10* ecc. Se il numero che segue è singolo allora vuol dire che la catena deriva dalla polimerizzazione di una specie che contiene un acido carbossilico e una ammina sullo scheletro carbonioso.

Oltre al *nylon 6,6* e al *nylon 6*, i nylon più diffusi industrialmente sono denominati *nylon 11* e *nylon 12*.

Di seguito viene presentata una tabella contenente alcuni esempi di nylon:[6]

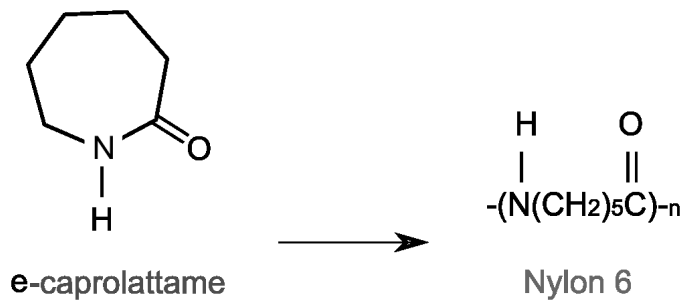
Nome	numero CAS
nylon 4,6	24936-71-8 [9]
nylon 6,6	32131-17-2 [10]
nylon 6,9	28757-63-3 [11]
nylon 11	25035-04-5 [12]
nylon 6 (o policaprolattame)	25038-54-4 [13]
nylon 12 (o polilaurolattame)	24937-16-4 [14]

Nylon 6,6

Il nylon 6,6 ha formula bruta $C_{12}H_{22}N_2O_2$. È il prodotto della polimerizzazione per condensazione di esametilendiammina e acido adipico;[15] è il nylon più diffuso.

Può essere prodotto anche tramite polimerizzazione interfacciale, utilizzando cloruro acilico ($ClOC(CH_2)_4COCl$) al posto dell'acido adipico. In questo caso la diammina viene disciolta in fase acquosa, mentre il cloruro acilico è disciolto in un solvente organico (ad esempio cloroformio). La reazione di sintesi avviene all'interfaccia tra le due fasi, per questo si parla di "polimerizzazione superficiale".

Nel processo di produzione da acido adipico si opera a temperature dell'ordine dei 200 °C, mentre nel caso di polimerizzazione superficiale le temperature di esercizio si abbassano intorno ai 0-50 °C.

Nylon 6

Il nylon 6 viene sintetizzato per polimerizzazione a stadi dall'ε-caprolattame.[15]

Nylon 6,10

Il nylon 6,10 viene prodotto a partire da esametilendiammina e acido 1,10-decandioico (acido sebacico) ($HOOC(CH_2)_8COOH$)

Nylon 6,12

Il nylon 6,12 viene prodotto a partire da esametilendiammina e acido dodecandioico ($HOOC(CH_2)_{10}COOH$)

Nylon 11

Il nylon 11 è ottenuto dall'acido ricinoleico, contenuto nell'olio di ricino.

Nylon 12

Il nylon 12 può essere sintetizzato a partire dal lauril-lattame (per apertura di anello) o dall'acido ε-amminododecanoico ($H_2N(CH_2)_{11}COOH$).[15]

Proprietà chimico-fisiche

Secondo la definizione ISO, "la fibra poliammidica (o nylon) è una fibra formata da macromolecole lineari che presentano nella catena la ricorrenza di legami ammidici, di cui almeno l'85% sono uniti a gruppi alifatici o ciclo alifatici".

Fibre di poliammide al microscopio

L'operazione di filatura è condotta a temperatura di 30-40 °C, superiori al punto di fusione del polimero; per evitare fenomeni di depolimerizzazione e di degradazione è importante che la massa abbia un contenuto di umidità non superiore allo 0,1%.

Le caratteristiche principali di questa fibra sono:

- ottima resistenza all'usura;
- elevato recupero elastico;
- facilità di tintura;
- buona solidità al colore;
- facilità di manutenzione.

Nonostante ciò va segnalato la sensibilità a diversi reagenti chimici (candeggianti e acidi minerali); la scarsa resistenza alle alte temperature (>100 °C) e a particolari condizioni ambientali quali luce e atmosfere ricche di ossidi di azoto.

Nelle poliammidi i numerosi legami a idrogeno intra- e inter-molecolari dovuti alla presenza di gruppi CONH danno origine ad intense forze di coesione che, unitamente alla regolarità delle catene, portano ad avere notevoli percentuali di cristallinità. Ciò conferisce al materiale ottime caratteristiche meccaniche: elevato modulo elastico, durezza e resistenza all'abrasione. Il punto di fusione è generalmente elevato: 220 °C per il Ny-6, 262/264 °C per il 6,6 e 174 °C per il Ny-12. La transizione vetrosa si osserva attorno ai 50 °C per il Ny-6 e a 37 °C per il Ny-12.

I gruppi ammidici polari, oltre a rendere le poliammidi piuttosto igroscopiche, migliorano notevolmente anche la resistenza all'urto del materiale. Questo è possibile poiché le molecole d'acqua assorbite agiscono da plastificante, aumentando la tenacità.

Applicazioni

Se la fibra viene utilizzata in **filo continuo**, il campo principale d'impiego è quello delle calze da donna (collant). Inoltre viene molto usata per costumi da bagno, abbigliamento sportivo (tute da ciclista, giacche a vento), nel settore intimo (*lingerie*), borsetteria, ombrelli e fodere, arredamento e pavimentazione: con fili di diametro molto elevato.

Funi realizzate in nylon

Intorno agli anni settanta si diffuse un nuovo modo di completare la fase "tessile" della produzione del filo: anziché sottoporlo a torsione, si "volumizzò" il filo con un procedimento detto testurizzazione. Il filo così ottenuto acquista maggiore elasticità, permettendo la produzione di calze senza la cucitura, determinando così anche un cambiamento nella moda.

Un bomber realizzato in nylon

Se la fibra viene utilizzata in *fiocco*, cioè moltissime fibre tagliate corte e torte insieme per formare il filo, trova impiego soprattutto in mischia con altre fibre naturali (cotone, lana) e nel settore della calzetteria per uomo, nella maglieria, nei tessuti per tappeti (ma con diametri più consistenti) e nel settore dei tessuti per pavimentazione.

Come la maggior parte delle fibre sintetiche, il nylon rispetto alle fibre naturali presenta i seguenti vantaggi:

- maggiore resistenza all'usura;
- non viene attaccato dalle tarme;
- leggerezza;
- non si restringe durante il lavaggio;
- si asciuga in fretta e non ha bisogno di stiratura.

Operazioni pretintoriali per il nylon

- *Purga*: serve per togliere impurezze (oli, colle, grassi, etc.) che derivano dalle altre lavorazioni. Viene fatta in ambiente basico in presenza di soda, con detergenti anionici o non ionici. In alternativa si può utilizzare un sapone a solvente per sciogliere i grassi presenti sulla fibra.
- *Termofissaggio*: Può essere fatto in ramososa o in siluro. Le fibre di nylon uscite dalla filiera presentano macromolecole disordinate. A seguito dello stiro, le macromolecole ruotano lungo l'asse di stiratura e vengono a formarsi legami casuali intercatena, che provocano una struttura tensionata facilmente gualcibile. Col termofissaggio si rompono a caldo i legami formatesi, e si fanno allineare le macromolecole. Raffreddando, si formano nuovi legami in modo perpendicolare, dando alla fibra una struttura meno tensionatata.

Tintura

Il pH isoelettrico del nylon si trova attorno a 5,5 - 5,6. Nella tintura non si scende mai sotto pH 4,5 visto che provocherebbe danni alla struttura della fibra, sia perché ad un pH acido il nylon si degrada sia perché facendo entrare troppo colorante all'interno della fibra si provocano danni alla struttura cristallina della fibra. Inoltre sotto pH 3 si ha la cationizzazione del legame immidico, che porta ad un attacco del colorante anionico. In questo modo si aumenta l'esaurimento di colorante all'interno del bagno, ma è altresì vero che si tratta di legami deboli, che a seguito di un successivo lavaggio si romperebbero, riportando il colorante in bagno. Scendere sotto il pH 3, in definitiva porta alla creazione di legami deboli, abbassando la solidità della tintura.

I coloranti acidi con i quali si tinge il nylon sono divisi in due classi:

- Classe A: si tratta di coloranti con molecola molto piccola, poco affini e poco solidi, che danno una migliore ugualizzazione della tintura. Si tinge a pH 4,5-5.
- Classe B: sono coloranti con molecola più grossa, più affini e più solidi, ma che danno inevitabilmente una tintura meno ugualizzata. Si tinge a pH 6-7.

I coloranti acidi possono essere mono-bi o trisolfonici. I monosolfonici, essendo più leggeri, tendono a salire prima sulla fibra, in presenza di una terna di coloranti con un colorante monosolfonico e due coloranti trisolfonici, esiste il rischio che il colorante più veloce, salendo prima, saturi la fibra, non lasciando salire gli altri due. Per questo motivo è stata istituita una scala di *compatibilità dei coloranti acidi sul nylon*.

I coloranti con K=1 sono i più veloci, quelli con K=7 sono i più lenti. Usando una terna di coloranti occorre usare quelli con K e solidità il più possibile simili. La K non dipende dal bagno, dal pH o da ausiliari anionici o non ionici. Viene invece influenzata dall'uso di ausiliari cationici, per i quali è stata istituita una scala dei K*, che dipende dal pH di tintura.

Oltre alla tintura con coloranti acidi si può utilizzare la tintura con coloranti dispersi, premetallati 1:2 e premetallati 1.1 (i Neolan P permettono una tintura a pH meno acido).

Tintura nelle miste

In una fibra mista lana-poliammide, il nylon tende a far salire prima il colorante e si satura molto meno rispetto alla lana. Se si deve tingere con tinte chiare si possono utilizzare dei composti ritardanti per il nylon, ovvero acidi solfonici che si legano al nylon ritardando la salita del colorante. Se, invece si deve tingere con toni più scuri l'unico modo è quello di tingere prima il nylon con coloranti dispersi e poi la lana con coloranti acidi.

Se si tratta di una fibra mista poliammide-cotone si tinge con coloranti premetallati 1.2 o di classe B il nylon, e poi, nello stesso bagno, il cotone con coloranti diretti.

Post-trattamenti

Per aumentare la solidità all'acqua di mare o di piscina, al sudore e al lavaggio, a seguito di una tintura con coloranti acidi si possono utilizzare acidi arilsolfonici (nello stesso bagno se ho usato ausiliari anionici, in bagno diverso se si sono utilizzati ausiliari cationici). In alternativa si utilizzano prodotti naturali (tannino e tartaroemetico) più costosi, ma migliori.

La danaratura e i decitex

Tradizionalmente il diametro del filo viene chiamata danaratura (abbreviato in *den*). Il *den* corrisponde al peso in grammi di 9.000 metri di filo.

La scala ora internazionalmente in uso si esprime con il peso in grammi di una matassina di 10.000 metri, detta decitex. Nelle calze da donna ad una bassa danaratura corrisponde in genere una calza molto trasparente (velata), ad una alta danaratura un effetto coprente (talvolta, ma non necessariamente, con finalità riposanti o contenitive). Nel filo continuo, anche a parità di decitex, importa il numero delle bave. Un filo monobava è, ad esempio, quello usato per le canne da pesca.

Di seguito sono riportate le formule che consentono di determinare il titolo, conoscendo la lunghezza in metri del filato e il peso del filato stesso, sia per i dtex (decitex) che per i den (denari):

dtex = (peso in grammi × 10000)/lunghezza in metri

den = (peso in grammi × 9000)/lunghezza in metri

e conseguentemente: dtex

lunghezza in metri = (peso in grammi × 10000)/decitex

peso in grammi = (lunghezza metri × dtex)/10000

denari

lunghezza in metri = (peso in grammi × 9000)/den

peso in grammi = (lunghezza metri × den)/9000

Gli stabilimenti in Italia

La Rhodiatoce (joint-venture tra la Montecatini e la Rhône-Poulenc) fu la prima azienda italiana a introdurre sul mercato nazionale il *nylon 6,6*, prodotto nello stabilimento di Pallanza in esclusiva fino alla durata dei brevetti Rhône-Poulenc. Il marchio commerciale con cui venne conosciuto fu *Nailon Rhodiatoce*; era però un cosiddetto "marchio debole", perché troppo simile al nome comune del prodotto.

La Châtillon produceva filo nylon 6 a Ivrea e Vercelli; la Snia Viscosa produceva filo nylon 6 a Cesano Maderno e a Varedo (MB), nonché fiocco nylon 6 a Pisticci (MT).

Negli anni settanta, in un processo di razionalizzazione, l'intero settore delle poliammidi fu assegnato alla Montefibre (società del gruppo Montedison nata dopo la fusione della Rhodiatoce e della Polymer con la Châtillon), che assorbì anche le produzioni della Snia Viscosa. Negli anni ottanta il settore subì una grave crisi, tanto che la Montefibre (principale produttrice italiana di fibre poliammidi) fu dapprima costretta a razionalizzare le produzioni conferendo le attività alla Società Italiana Nailon (sua controllata) e, successivamente, fu costretta ad abbandonare definitivamente le esclusive in questo settore.

Attualmente la RadiciGroup ed Aquafil Spa producono il maggior quantitativo nazionale di nylon 6 e nylon 6,6 nei loro stabilimenti in Italia.

Note

[1] Weissermel-Arpe, *op. cit.*, p. 240
[2] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 1
[3] http://www.eziomartuscelli.net/files/Libro3c.pdf
[4] *Context*, vol. 7, no. 2, 1978
[5] *Addio seta durante la guerra, ecco come nacque il nylon* (http://tv.repubblica.it/edizione/genova/addio-seta-durante-la-guerra-ecco-come-nacque-il-nylon/78851?video). Repubblica RadioTv, 21 ottobre 2011. URL consultato il 26 ottobre 2011.
[6] Ullmann's, *op. cit.*, cap. 2
[7] Brisi, *op. cit.*
[8] È inesatto dire che i nylon vengono prodotti attraverso polimerizzazione per condensazione: infatti esistono dei casi in cui durante la polimerizzazione a stadi non si produce condensato. Un esempio in questo senso è il nylon 6, in cui l'unico prodotto della reazione principale di polimerizzazione è il nylon (non si parla qui delle eventuali reazioni secondarie).
[9] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=24936-71-8&language=it
[10] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=32131-17-2&language=it
[11] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=28757-63-3&language=it
[12] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=25035-04-5&language=it
[13] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=25038-54-4&language=it
[14] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=24937-16-4&language=it
[15] Weissermel-Arpe, *op. cit.*, p. 239

Bibliografia

- Cesare Brisi, *Chimica applicata*, 3, Torino, Levrotto & Bella, 1997, p. 448. ISBN 88-8218-016-6
- Kohan, Melvin I., Steve A. Mestemacher, Rolando U. Pagilagan, Kate Redmond (2003). *Polyamides* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a21_179.pub2 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a21_179.pub2).
- Estes, Leland L. (2002). *Fibers, 4. Synthetic Organic* (http://127.0.0.1:49152/Wiley/lpext.dll?f=templates&fn=main-hitlist.htm&2.0). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (in inglese). DOI: 10.1002/14356007.a10_567 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a10_567).
- Klaus Weissermel; Hans-Jürgen Arpe, Charlet R. Lindley, *Industrial organic chemistry* (http://books.google.com/books?id=OUGVPYqtnNgC&dq=weissermel+arpe+"industrial+organic+chemistry"&hl=it&source=gbs_navlinks_s), 4 (in inglese), Wiley-VCH, 2003, pp. 239-266. ISBN 3-527-30578-5

Voci correlate

- Glossario di tessitura
- Kevlar
- Nomex
- Poliammide
- Tecnofibre
- Titolazione (tessile)
- Testurizzazione

Altri progetti

- **Wikizionario** contiene la voce di dizionario: http://it.wiktionary.org/wiki/nylon
- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Nylon

Collegamenti esterni

- I nylon (http://pslc.ws/italian/nylon.htm)
- I nylon (http://studenti.dicamp.units.it/Processi di Produzione di Materiali macromolecolar/(M) Lezione 12 - 7 maggio 2009.pdf)

Poliimmide

La **poliimmide** (PI) è un polimero. Fa parte del tipo "materia plastiche ad alta prestazione" in quanto offre elevate prestazioni in termini di resistenza alle alte temperature, all'usura e basso attrito.

È utilizzata per produrre boccole, anelli di tenuta e rondelle reggispinta, utilizzati nell'industria automobilistica, aerospaziale, dei semiconduttori e in altri comparti industriali.

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polyimides

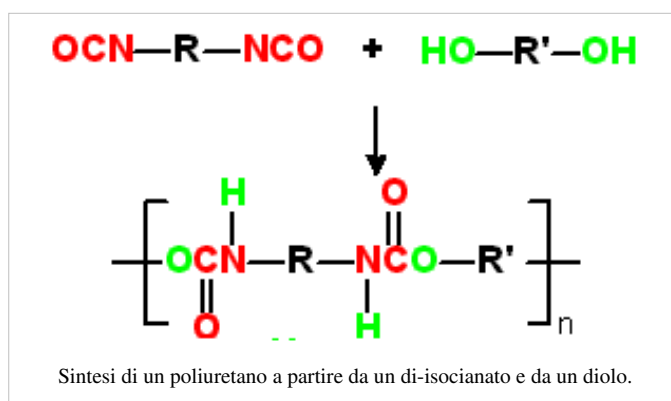
Poliuretano

Con il termine **poliuretano** si indica una vasta famiglia di polimeri in cui la catena polimerica è costituita di legami uretanici -NH-(CO)-O-.

I polimeri uretanici sono largamente impiegati nella produzione di una grande varietà di materiali[1].

Sintesi di un poliuretano a partire da un di-isocianato e da un diolo.

Produzione

La reazione chimica per la sintesi dei poliuretani è stata scoperta da Bayer[2] nel 1947. I *poliuretani* sono ottenuti per reazione di un di-isocianato (aromatico o alifatico) e di un poliolo (tipicamente un glicole polietilenico o poliesteri), in più vengono aggiunti dei catalizzatori per migliorare il rendimento della reazione e altri additivi che conferiscono determinate caratteristiche al materiale da ottenere; in particolare: "surfattanti" per modificarne l'aspetto superficiale, ritardanti di fiamma, e/o agenti espandenti (nel caso in cui si vogliano produrre delle schiume).

Poliuretani espansi morbidi

Sono schiume flessibili utilizzate soprattutto per produrre materassi e imbottiture. Con la tecnica di iniezione a bassa pressione o colatura su stampo è possibile ottenere imbottiture preformate già pronte per la posa in opera.

Coibentazione in schiuma poliuretanica tra due tubi in polietilene

Poliuretani espansi rigidi

Le schiume rigide leggere sono largamente utilizzate per produrre lastre di materiale termoisolante, spesso vengono iniettati direttamente nel corpo di scambiatori di calore, boiler, nelle strutture dei frigoriferi e nel confezionamento di pannelli isolanti per l'edilizia.

Schiume poliuretaniche ad alta densità vengono spesso adoperate per produrre parti strutturali di grandi dimensioni.

Poliuretani rigidi compatti

Sono utilizzati per produrre pezzi rigidi dalle diverse consistenze. Il costo della materia prima è tipicamente più alto rispetto ai più comuni materiali termoplastici, ma le attrezzature necessarie allo stampaggio sono più convenienti, soprattutto nel caso di pezzi di grandi dimensioni. Ne consegue che i poliuretani rigidi sono tipicamente utilizzati nei casi di piccole serie di componenti di grandi dimensioni (con peso da 0,5 kg in su).

Poliuretani elastici compatti

Sono i comuni elastomeri, utilizzati per produrre elastici di vario genere, guarnizioni, parti morbide di giocattoli, capi e accessori d'abbigliamento, articoli medicali e tubi flessibili di grandi dimensioni.

Inoltre il poliuretano entra come componente nella produzione di alcuni tipi di vernici, nonché di alcuni tipi di adesivi.

Granuli di poliuretano termoplastico (TPU)

Etichettatura tessile

- PU - sigla della denominazione della fibra di poliuretano.

Note

[1] poliuretano.it (http://www.poliuretano.it)
[2] O.Bayer, Angew.Chem. 59 (1947) 257-272

Voci correlate

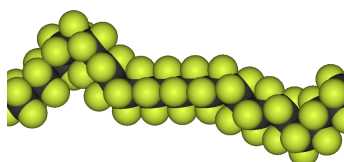
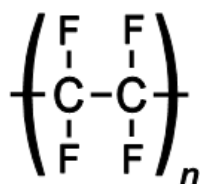
- Elastam

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polyurethane foam

Collegamenti esterni

- Portale di informazione sui Poliuretani (http://www.polyurethanes.org/index.php?page=home-it): Sito Informativo dell'industria sulle Applicazioni e i Benefici del Poliuretano

Politetrafluoroetilene

Politetrafluoroetilene	
Nome IUPAC	
Poli(tetrafluoroetene)	
Abbreviazioni	
PTFE	
Nomi alternativi	
Teflon, Fluon, Algoflon, Hostaflon	
Caratteristiche generali	
Formula bruta o molecolare	C_nF_{2n+2}
Numero CAS	[9002-84-0 [1]]
Proprietà chimico-fisiche	
Densità (g/l, in c.s.)	2,2
Temperatura di fusione (K)	600,15 (327 °C)

Il **politetrafluoroetilene** (**PTFE**) è il polimero del tetrafluoroetene.

Normalmente è più conosciuto attraverso le sue denominazioni commerciali **Teflon**, **Fluon**, **Algoflon**, **Hostaflon**, in cui al polimero vengono aggiunti altri componenti stabilizzanti e fluidificanti per migliorarne le possibilità applicative.

È una materia plastica liscia al tatto e resistente alle alte temperature (fino a 200 °C e oltre), usata nell'industria per ricoprire superfici sottoposte ad alte temperature alle quali si richiede una "antiaderenza" e una buona inerzia chimica. Le padelle da cucina definite "antiaderenti", sono appunto ricoperte all'interno di uno strato di PTFE (Teflon). Ed è inoltre il materiale più scivoloso al mondo.

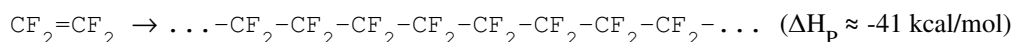
Storia

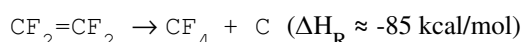
Scoperto casualmente nel 1938 da Roy Plunkett all'interno di una bombola di tetrafluoroetene occlusa, fu subito notata la sua elevata resistenza agli agenti chimici più aggressivi. Fu l'americana DuPont a produrlo per prima in un suo impianto pilota per fornirne alcune quantità all'esercito statunitense impegnato nella costruzione della prima bomba atomica.

In Italia la produzione industriale del PTFE iniziò nel 1954 ad opera della Montecatini, che lo commercializzò con il nome di Algoflon.

Sintesi

La polimerizzazione a catena avviene per via radicalica in presenza di un opportuno iniziatore - spesso un ossidante quale l'acqua ossigenata, un persolfato o un perossido organico - in condizioni di temperatura e pressione che dipendono dal catalizzatore scelto.

$$CF_2{=}CF_2 \rightarrow ...{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}CF_2{-}... \quad (\Delta H_P \approx -41 \text{ kcal/mol})$$

La reazione può essere condotta per polimerizzazione massa, per polimerizzazione in sospensione o per polimerizzazione in emulsione acquosa. La polimerizzazione è una reazione fortemente esotermica, si accompagna cioè ad un grande sviluppo di calore; sono quindi necessari accorgimenti per controllare la temperatura della reazione e impedirle di raggiungere livelli troppo elevati (maggiori di -80 °C), oltre i quali la reazione diventa esplosiva sviluppando tetrafluorometano e carbonio.

$$CF_2{=}CF_2 \rightarrow CF_4 + C \quad (\Delta H_R \approx -85 \text{ kcal/mol})$$

Un recente studio dell'EPA (Ente americano per la protezione dell'ambiente) ha mostrato gli effetti cancerogeni dell'acido perfluoroottanoico (PFOA),[2] un tensioattivo usato nella polimerizzazione in emulsione del PTFE.

Proprietà

Il PTFE presenta una serie interessante di caratteristiche peculiari che lo avevano portato ad essere considerato materiale strategico fino agli anni settanta. Le caratteristiche principali sono:

- la completa inerzia chimica per cui non viene aggredito dalla quasi totalità dei composti chimici – fanno eccezione i metalli alcalini allo stato fuso, il fluoro ad alta pressione e alcuni composti fluorurati in particolari condizioni di temperatura – e soprattutto non modifica i fluidi con il quale viene posto in contatto, ad esempio i fluidi ultrapuri per l'industria elettronica
- la completa insolubilità in acqua e in qualsiasi solvente organico
- ottime qualità elettriche (65 kV/mm di rigidità dielettrica)
- ottime qualità di resistenza al fuoco: non propaga la fiamma
- ottime proprietà di scorrevolezza superficiale: il coefficiente di attrito risulta il più basso tra i prodotti industriali
- antiaderenza: la superficie non è incollabile (l'angolo di contatto risulta essere 127°), non è noto alcun adesivo capace di incollare il PTFE

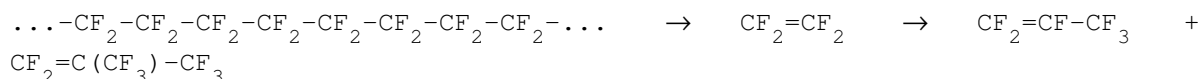
Queste caratteristiche assumono ulteriore importanza se si considera che si mantengono praticamente inalterate in un campo di temperature comprese tra i -80 °C e i 250 °C.

Il PTFE, inteso solo come derivato 100% del TFE, non fonde a elevate temperature ma si decompone (essendo un termoindurente). A questo problema si è ovviato in diversi modi:

- Sinterizzazione in presenza di cere
- Addizione di monomeri modificanti in fase di polimerizzazione.

Con il secondo modo di procedere si ha la formazione del cosiddetto PTFE modificato, termoplastico, quindi lavorabile per estrusione.

A circa 500 °C si decompone liberando una gamma di gas fluorurati tossici fra i quali perfluoropropene e perfluoroisobutene.

$$...-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-... \rightarrow CF_2=CF_2 \rightarrow CF_2=CF-CF_3 + CF_2=C(CF_3)-CF_3$$

Siccome tali prodotti possono prodursi solo a temperature elevate si deve ricordare di lasciare sempre un filo di olio o acqua sul fondo delle padelle. A titolo precauzionale, è comunque bene verificare che lo strato di teflon della padella sia integro. In una pentola aperta normalmente questi gas evaporano e non rappresentano un pericolo per la salute umana.

Il PTFE non presenta alcun rischio di tossicità finché viene mantenuto a temperature inferiori ai 200 °C, non richiede pertanto accorgimenti particolari per il suo impiego quotidiano. Vanno invece prese precauzioni durante le fasi di lavorazione e stampaggio.

A temperature superiori a 350 °C la sua decomposizione provoca emissioni gassose tossiche [3].

Applicazioni

Le notevoli caratteristiche del PTFE ne hanno fatto uno dei materiali più utilizzati in campo tecnico. Nell'industria chimica è utilizzato per la realizzazione di guarnizioni e parti destinate al contatto con agenti corrosivi (ad esempio l'acido solforico concentrato).

Padella rivestita di Teflon

Viene usato nei motori, per abbattere l'attrito cilindro-pistone.

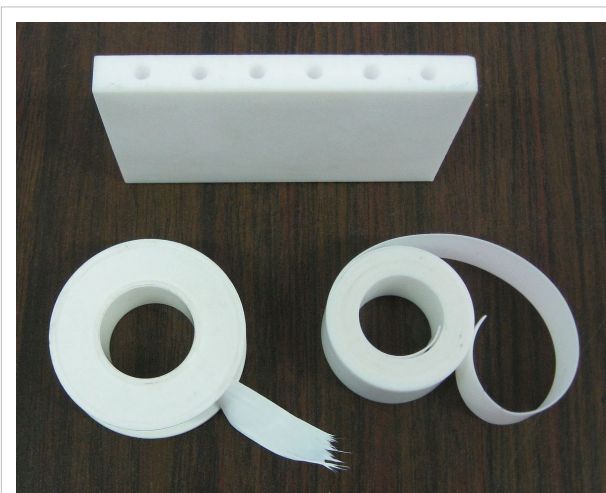
Un film di teflon viene usato nei laboratori chimici per garantire la tenuta dei giunti di vetro smerigliato, senza il rischio di incorrere nell'eventuale difficile distacco delle parti.

Viene utilizzato anche nei tergicristalli dei veicoli.

Nell'industria elettrica è un utile materiale isolante.

In liuteria è utilizzato come additivo nel materiale di costruzione dei capotasti sintetici, come la grafite, affinché vi sia basso attrito tra le corde e il capotasto stesso.

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9002-84-0&language=it
[2] Summary of Teflon Related TSCA 8(e) Action Against DuPont - La Leva di Archimede (ENG) (http://www.laleva.org/eng/2004/07/summary_of_teflon_related_tsca_8e_action_against_dupont.html)
[3] http://www.medicalnewstoday.com/medicalnews.php?newsid=4716 "Can Teflon make you sick?", *Medical News Today*

Prodotti in teflon da laboratorio

Voci correlate

- Gore-tex

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Polytetrafluoroethylene

Collegamenti esterni

- Fluoropolimeri (http://www.ovest.it/mpe/documenti/fluoropo.htm)

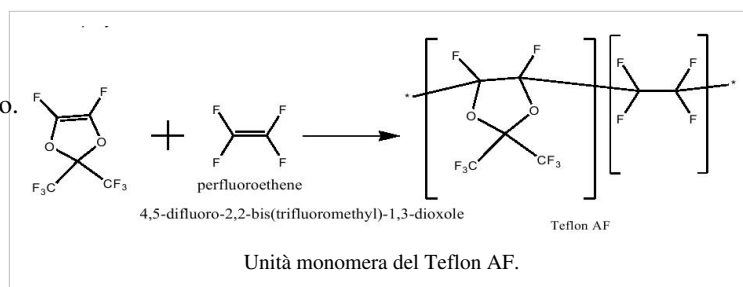
Teflon AF

Il **Teflon AF** è un copolimero ottenuto da tetrafluoroetilene e 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluorometil)-1,3-diossolo. Tra le sue proprietà salienti spiccano i valori estremamente bassi di costante dielettrica e indice di rifrazione.

perfluoroethene

4,5-difluoro-2,2-bis(trifluoromethyl)-1,3-dioxole

Teflon AF

Unità monomera del Teflon AF.

Voci correlate

- Teflon
- Polimero
- Chimica dei polimeri e delle macromolecole
- Materie plastiche
- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Polymer structures

Celluloide

Celluloide è il nome commerciale di una serie di sostanze plastiche inventate nel 1863 o nel 1868 (le fonti sono discordanti) da John Wesley Hyatt (Starkey, New York, Stati Uniti, 28 novembre 1837 - Short Hills, New Jersey, Stati Uniti, 10 maggio 1920) e ottenute da nitrocellulosa al 10-11% di azoto, plastificata con canfora. È anche chiamata *nitrato di cellulosa*.

Pur trattandosi di un materiale flessibile e resistente all'umidità, la celluloide è estremamente infiammabile, e ciò ne ha limitato fortemente l'impiego.

Nel 1887 il pastore episcopaliano Hannibal Williston Goodwin (Taughannock, New York, Stati Uniti, 21 aprile 1822 - 31 dicembre 1900), da alcuni ritenuto erroneamente l'inventore della celluloide, ne brevettò l'impiego come supporto per le pellicole fotografiche. Si trattò di una rivoluzione nel campo della fotografia e rese possibile la nascita della cinematografia.

Nel 1938 l'ingegnere tedesco Konrad Zuse utilizzò il nastro di celluloide come interfaccia di comunicazione per il calcolatore Z1 di sua creazione, il primo computer programmabile della storia.

Dal 1954 tuttavia la celluloide non viene più usata per la fabbricazione di pellicole, proprio a causa della citata infiammabilità. È stata sostituita dal triacetato di cellulosa (non più usato) e, in seguito, dal poliestere (polietilene tereftalato) tuttora usato per la fabbricazione di pellicole cinematografiche.

Altri tipici impieghi della celluloide: giocattoli, articoli sanitari e oggetti per la casa.

Cellophane

Cellophane	
Caratteristiche generali	
Numero CAS	[9005-81-6 [1]]
Temperatura di fusione (K)	punto di rammollimento a 150 °C

Il **cellophane** o **cellofan** è una pellicola sottile e trasparente costituita da idrato di cellulosa.

È un materiale molto usato per imballaggi e confezioni alimentari in quanto è resistente all'aria, all'acqua e non viene intaccato da microorganismi.

Fu inventato nel 1908 da Jacques Edwin Brandenberger (1872-1954), un ingegnere chimico svizzero.

Il termine cellophane, che è diventato un termine di uso comune, fu creato da Brandenberger dall'unione delle parole "cellulosa" e "diaphane" (diafano, che lascia passare la luce e permette di vedere attraverso esso).

Il procedimento di fabbricazione consiste nel far passare della viscosa attraverso una sottile fessura posta in un bagno di acido: la viscosa si trasforma in un film di cellulosa. In modo analogo facendo passare la viscosa entro piccoli fori si possono ottenere dei lunghi fili di fibre artificiali come il rayon.

La produzione industriale di cellophane è iniziata attorno al 1920 e continua ancora ai giorni nostri, in quanto viene utilizzato, oltre che per gli imballaggi alimentari, anche per ottenere membrane semipermeabili (usate in campo medico per le dialisi) o nastri adesivi. In particolare, nel 1929, il conte Paolo Orsi Mangelli fondò, a Forlì, con capitali in parte suoi ed in parte di investitori esteri, la prima ditta italiana per la produzione di cellophane.

Tuttavia negli ultimi anni il cellophane è stato sostituito in alcuni utilizzi dal polipropilene orientato, meno costoso.

Voci correlate

- Moplefan

Note

[1] http://toolserver.org/~magnus/cas.php?cas=9005-81-6&language=it

Kevlar

Il **kevlar**, è una fibra sintetica aramidica inventata nel 1965 dalla DuPont.[1][2] La sua caratteristica principale è la grande resistenza meccanica alla trazione, tanto che a parità di peso è 5 volte più resistente dell'acciaio. [3]

La struttura chimica del kevlar. In grassetto: l'unita di monomero. Tratteggiati: i legami idrogeno.

Il *kevlar* possiede anche una grande resistenza al calore e, essendo termoindurente, decompone a circa 500 °C senza fondere. Per le sue caratteristiche di resistenza viene utilizzato come fibra di rinforzo per la costruzione di giubbotti antiproiettile, di attrezzature per gli sport estremi, per componenti per aeroplani e più recentemente per le vele degli scafi da competizione.

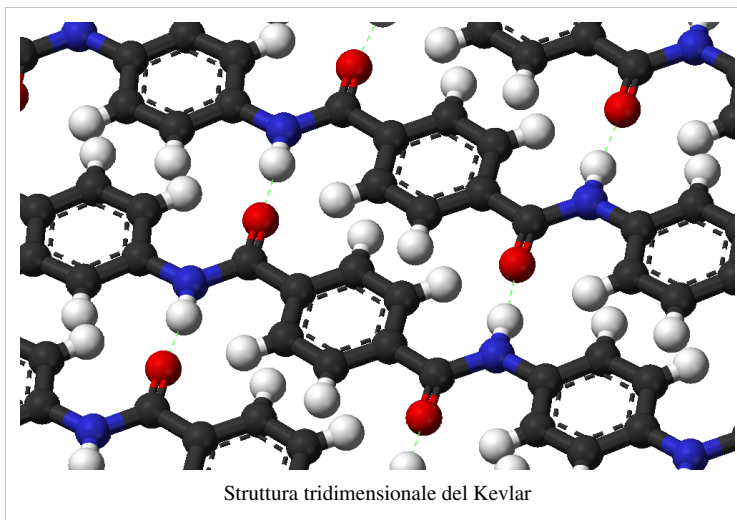
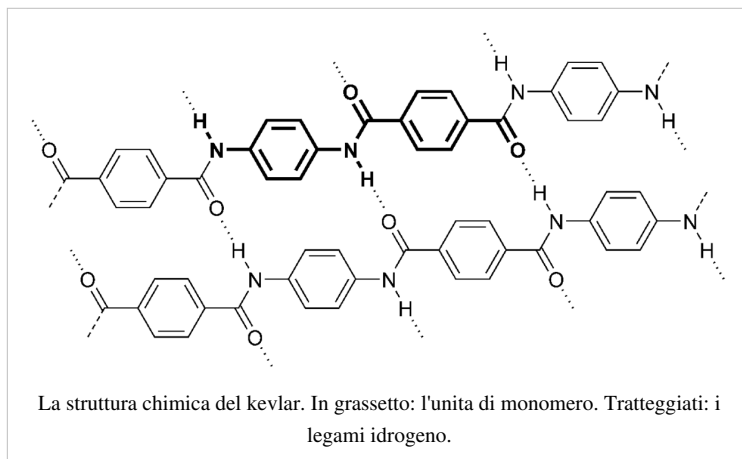
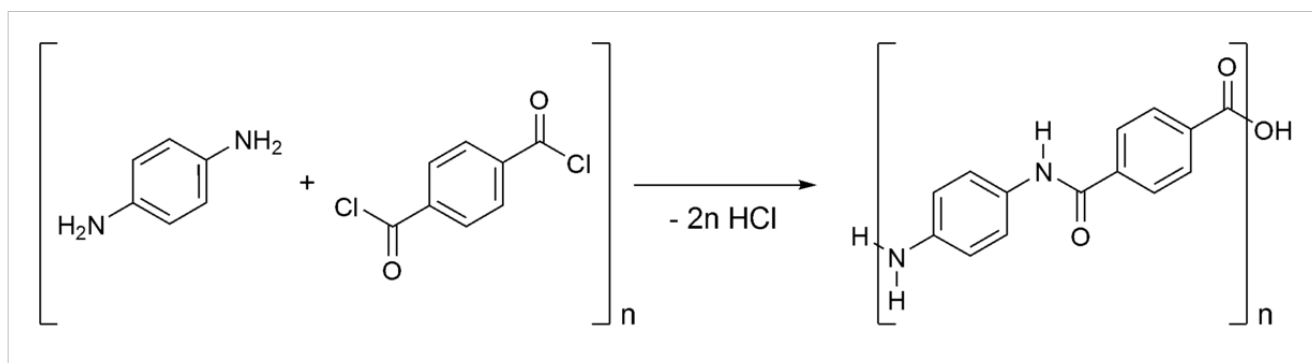
Struttura tridimensionale del Kevlar

Storia

Inventato da Stephanie Kwolek mentre cercava una fibra resistente ed elastica per rimpiazzare la gomma degli pneumatici[4], il *kevlar* è stato brevettato dalla DuPont nel 1973.

Nel corso degli anni, questo tipo di fibra sintetica ha ricevuto miglioramenti notevoli in termini di resistenza meccanica. Fin dall'inizio essa si dimostrò promettente, con una resistenza di oltre 2 volte rispetto all'acciaio, a parità di massa. Con il tempo si è arrivati a prodotti ancora più resistenti, che offrono un rapporto di almeno 5:1 sull'acciaio. Queste prestazioni sono riferite alla resistenza meccanica, ma non al logorio né tanto meno alla temperatura (non esistono, ad esempio, ingranaggi in *kevlar*, o parti rigide di motore in tal materiale).

Produzione

Fibre di kevlar

Il *kevlar* è un prodotto di sintesi che si ottiene per condensazione in soluzione a partire dai monomeri 1,4-fenilendiammina (para-fenilendiammina) e cloruro di tereftaloile. Come sottoprodotto di reazione si ottiene acido cloridrico.

Utilizzi

Protezione

Elmetto in kevlar

Uno degli utilizzi più noti del *kevlar* è nei giubbotti antiproiettile. La sua elevata resistenza viene utilizzata in tali giubbetti per assorbire, tramite deformazione plastica, l'elevato momento d'inerzia dei proiettili. Il tessuto in *kevlar* è tuttavia inefficace contro colpi penetranti quali quelli inferti da proiettili perforanti, ma anche da baionette o da coltelli. Per proteggere contro tali attacchi al tessuto in *kevlar* vengono aggiunti pannelli metallici in lega leggera.

La combinazione di *kevlar* e leghe leggere è utilizzata anche come protezione per veicoli e macchine ove sia presente una limitazione sul peso, ad esempio sugli elicotteri corazzati. In tale ambito, oltre al *kevlar*, si utilizzano altre fibre sintetiche quali il meno famoso nomex o la fibra di carbonio.

Automobilismo

Canoe in kevlar

Data la leggerezza e le altre qualità è molto utilizzata nelle auto e moto da corsa, ad esempio

- come elemento strutturale, nel telaio o nella carrozzeria
- per le cinghie di distribuzione
- nelle tubazioni dei freni a disco per evitare il rigonfiamento del tubo in presenza di pressione, migliorando la precisione e la potenza del sistema frenante.
- per i serbatoi delle Formula 1. Esso è realizzato con due lamine di gomma, ovvero nitrato butadieno per quella interna e kevlar rinforzato tramite precisi trattamenti per quella esterna. Questo permette al serbatoio di comportarsi come una sacca, cioè deformarsi senza subire pericolose crepe o rotture.

Le fibre aramidiche, per il loro ottimo comportamento al calore, sono inoltre utilizzate per le *carcasse* di rinforzo di pneumatici speciali.

Attrezzi sportivi

L'elevatissima resistenza meccanica specifica lo rendono ideale per la realizzazione di molti attrezzi sportivi, anche se il costo lo relega tipicamente ai livelli agonistici. Alcuni esempi:

- Carena di canoe e pagaie.
- Cordini per l'arrampicata.
- Puntali delle stecche da biliardo, ovvero la parte anteriore che si avvita al manico.
- Lenza nella pesca, soprattutto la parte finale (detto *finalino*) ove sono richiesti diametri ridotti. Usato per la pesca del siluro e dei grandi predatori.
- Alcune parti dell'equipaggiamento protettivo per la scherma, in accordo con le disposizioni della FIS.
- Rinforzi nell'abbigliamento tecnico per motociclisti. Ad esempio, Valentino Rossi utilizza delle tute con protezioni in *kevlar* alla caviglia, tibia e perone dopo l'infortunio al Mugello nel 2010.
- Nelle mazze da hockey come protettivo e rinforzo superficiale delle fibre di carbonio (costituenti l'anima).
- La corda negli archi e balestre moderni.

- Produzione di copertoni per biciclette BMX.

Altri usi

- costituisce gli stoppini degli attrezzi da giocoleria incendiabili;
- per la realizzazione di smartphone[5];
- è utilizzato per la realizzazione di materiali compositi denominati Fiber Reinforced Polymers utilizzati di recente per il consolidamento statico di edifici in muratura e calcestruzzo armato;
- altoparlanti dei diffusori Hi-Fi di alta qualità;
- fabbricazione degli elmetti militari (esempio: il Lightweight Helmet dei Marines);
- fabbricazione degli elmetti del Corpo Nazionale dei Vigili del Fuoco (VFR2000);
- nel restauro strutturale dei dipinti su tela antichi e moderni in operazioni di rinforzo del supporto quando necessitano qualità di resistenza in minime sezioni unite alla bassa deformabilità elastica.

Nella finzione

- Il *kevlar* è anche il materiale di cui è fatto il costume di Batman, sia nei fumetti, sia nei film *Batman Begins* e *Il Cavaliere Oscuro*. Anche il Punitore e Hit Girl,altri personaggi dei fumetti,vestono un giubbotto antiproiettili in *kevlar*. Inoltre questo materiale compare anche nel film Robocop, utilizzato insieme al titanio per la costruzione dell'omonimo poliziotto cyborg.

Note

[1] Stephanie Kwolek,Hiroshi Mera and Tadahiko Takata “High-Performance Fibers” in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley-VCH, Weinheim. DOI: 10.1002/14356007.a13_001 (http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a13_001)
[2] *What is Kevlar* (http://www.dupont.com/kevlar/whatiskevlar.html). DuPont. URL consultato il 28 marzo 2007.
[3] *Five times stronger than steel - the safety material that revolutionized safety materials* (http://www.worksafely.com/safety-equipment/safety-materials/kevlar.aspx). URL consultato il 21 settembre 2007.
[4] http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fweb.mit.edu%2Finvent%2Fwww%2Fima%2Fkwolek_bio.html&date=2009-05-24
[5] *Nuovo MOTOROLA RAZR* (http://www.motorola.com/Consumers/IT-IT/Consumer-Products-and-Services/Mobile-Phones/MOTOROLA-RAZR-IT-IT). Motorola. URL consultato il 26 gennaio 2012.

Voci correlate

- Glossario di tessitura

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Kevlar

Siliconi

I **siliconi** o **polisilossani** sono polimeri inorganici basati su una catena silicio-ossigeno e gruppi funzionali organici (R) legati agli atomi di silicio. Il termine inizialmente indicava i composti aventi formula generica $R_2Si=O$, in analogia ai chetoni. Si riteneva infatti, che potessero essere isolati come composti monomerici, ma anche dopo la scoperta della vera struttura il nome è stato usato ancora, e lo è tuttora, per indicare gli organopolisilossani. Il silicone fu sintetizzato nel 1907 da Frederick Kipping[1].

Introduzione

A seconda della lunghezza della catena silossanica, della sua ramificazione e dei gruppi funzionali, si possono ottenere numerosi materiali dalle più varie caratteristiche.

In commercio si trovano siliconi della più varia consistenza (dall'oleoso al gommoso) che possono essere divisi in varie classi di applicazione, come:

- liquidi
- emulsioni
- composti
- lubrificanti
- resine
- elastomeri
- plastiche

Le gomme siliconiche

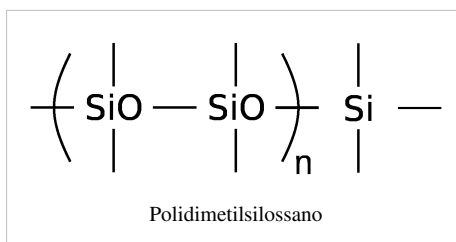
Le **gomme siliconiche** sono masse polimeriche formulate che con l'aggiunta di opportuno catalizzatore o agente di vulcanizzazione possono essere vulcanizzate sia ad alta temperatura che a temperatura ambiente per ottenere oggetti di forma definita, con tutte le caratteristiche di una gomma. Esse sono chiamate HTV (*High Temperature Vulcanizing*) se vulcanizzano ad alta temperatura, ed RTV (*Room Temperature Vulcanizing*) se vulcanizzano a temperatura ambiente.
Sono invece chiamate LSR *Liquid Silicone Rubber* le gomme siliconiche cosiddette liquide che sono particolarmente adatte, per la loro bassa viscosità, ad essere iniettate in uno stampo e sono in genere costituite da due componenti da miscelare al momento della trasformazione. Il tempo di vulcanizzazione di questi prodotti varia in funzione del tipo di catalizzatore o di agente di vulcanizzazione e della temperatura di processo.

Caratteristiche delle gomme siliconiche

In genere le gomme siliconiche hanno la peculiarità di essere notevolmente resistenti alla temperatura, agli attacchi chimici e all'ossidazione, e sono ottimi isolanti elettrici. Sono ottimi antiaderenti, elastici, resistenti all'invecchiamento e alle alte temperature.

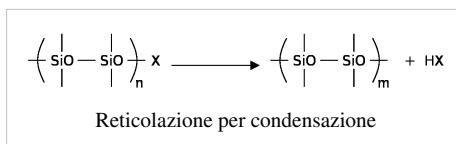
Polimerizzazione

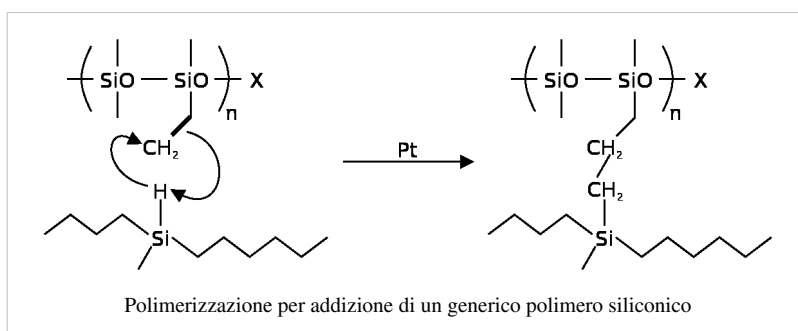
Per reazione diretta tra silicio e cloruro di metile si ottiene dimetilclorosilano più altri distillati. Per successiva idrolizzazione del dimetilclorosilano si ottengono silossani ciclici e lineari che successivamente polimerizzati danno luogo ai polisilossani. Il polimero siliconico più comune è il polidimetilsilossano (PDMS).

Polidimetilsilossano

I polimeri siliconici sono utilizzati per numerose applicazioni, in particolare per ottenere le gomme siliconiche, per la cui produzione sono addizionati a silici rinforzanti e come fase stazionaria per colonne cromatografiche a fase mobile liquida (LC; HPLC)

Policondensazione

Le gomme per policondensazione reticolano anche a temperatura ambiente in genere con catalizzatori a base di stagno, non sono pertanto soggette a grandi rischi di inibizione o avvelenamento. Tuttavia la reazione è più lenta e sono quindi soggetti a fenomeni di reticolazione ritardata.

Reticolazione per condensazione

Poliaddizione

La vulcanizzazione per poliaddizione è la tecnologia correntemente utilizzata per le gomme LSR, ma è sempre più usata anche per le gomme HTV. Le gomme per poliaddizione reticolano anche a temperatura ambiente con catalizzatori al platino, e possono essere soggette a rischi di avvelenamento se poste in contatto con metalli pesanti o altre sostanze, ma la vulcanizzazione è molto veloce e la resa si avvicina al 100%.

Polimerizzazione per addizione di un generico polimero siliconico

Vulcanizzazione perossidica

Questa tecnologia è ancora molto utilizzata per le gomme HTV. Gli agenti di vulcanizzazione utilizzati sono perossidi organici che decomponendosi ad alta temperatura danno luogo al ponte etilenico tra le catene polimeriche. Al termine della trasformazione è spesso necessario un ulteriore processo chiamato post-vulcanizzazione, post-curing.

Utilizzi

La versatilità dei siliconi li rende utilizzabili nei più disparati settori, ad esempio:

- Adesivi
- Lubrificanti
- Isolanti
- Giocattoli
- Settore automobilistico

- Promotori di distacco
- Antischiuma
- Protesi
- Effetti speciali cinematografici
- Sigillature
- Finiture murali
- In cucina
- Colonne cromatografiche

Traduzione corretta dell'inglese *silicon*

Non di rado la parola inglese *silicon* viene resa in italiano con "silicone": questa traduzione è del tutto errata, *silicon* infatti significa "silicio". In inglese il silicone è chiamato *silicone*, con scrittura identica a quella italiana. Nella pronuncia cambiano i due accenti; [ˈsiʰlikən] per silicio (elemento) e [ˈsiliˌkʰəʊn] per silicone (polimero).

Note

[1] cronologia del xx secolo, grandi manuali newton

Voci correlate

- Silossani
- Materie plastiche
- Polimero

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Caulking

Lavorazioni delle materie plastiche

Estrusione

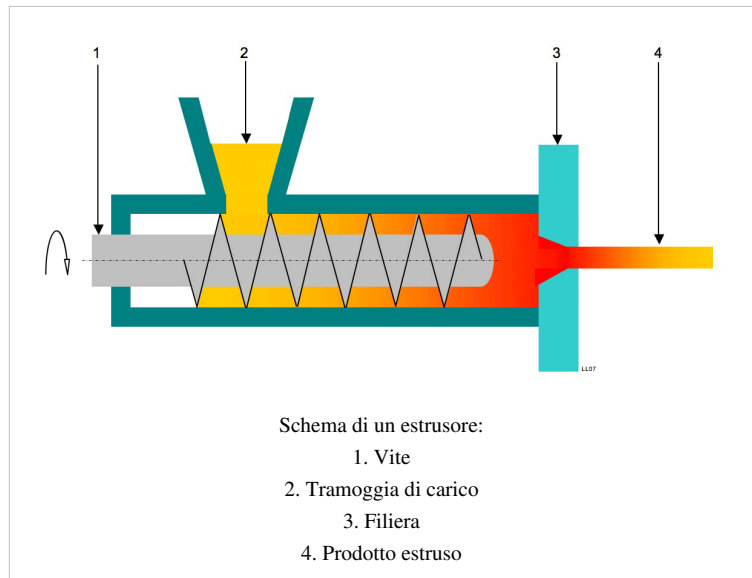
L'**estrusione** è un processo di produzione industriale di deformazione plastica che consente di produrre pezzi a sezione costante (ad esempio tubi, barre, profilati, lastre). Essa è utilizzata per i materiali metallici (come l'acciaio, l'alluminio, il piombo, o il rame), materie plastiche (come la gomma o materiali termoplastici) e altri materiali.

Schema di un estrusore:
1. Vite
2. Tramoggia di carico
3. Filiera
4. Prodotto estruso

Descrizione del processo

L'estrusione consiste essenzialmente nel forzare per compressione il materiale, allo stato pastoso, a passare attraverso una sagoma ("matrice" o "filiera") che riproduce la forma esterna del pezzo che si vuole ottenere.[1] Se la sezione di questo è cava, sarà presente un'anima che riprodurrà il profilo della cavità interna. All'uscita dalla matrice il materiale viene raffreddato o, nel caso della gomma, sottoposto a vulcanizzazione. Nel caso delle materie plastiche, la compressione del materiale a monte della matrice è ottenuta attraverso una vite senza fine semplice o doppia (vite di Archimede), che spinge il materiale verso la testa di estrusione. Nel caso delle materie plastiche il materiale viene introdotto sotto forma di granuli ("pellet") o in polvere; il calore prodotto dall'attrito con le pareti dell'estrusore e da resistenze elettriche ne causa la "fusione" (nel caso di polimeri cristallini) o il "rammollimento" (nel caso di polimeri amorfi o semicristallini). Nel caso delle fibre tessili la testa di estrusione è chiamata filiera. Per i metalli si usano macchine a pistone.

Filiere

Mediante opportuni accorgimenti (matrici con parti mobili) si riescono ad ottenere profilati in gomma a sezione variabile, come ad esempio alcuni tipi di guarnizione per le porte degli autoveicoli.

Estrusione diretta e inversa

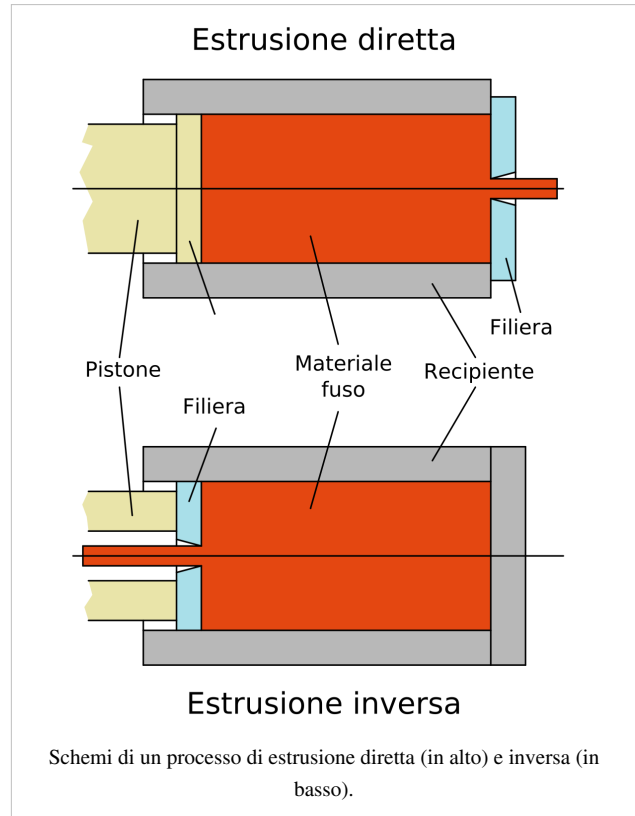
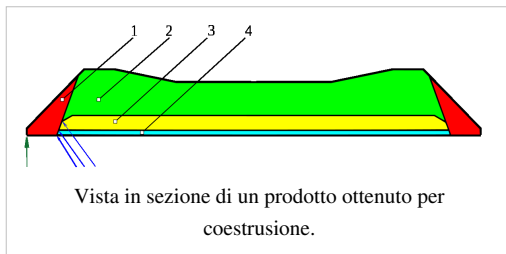
L'estrusione può avvenire secondo due metodologie:

- estrusione diretta
- estrusione inversa.

Nel caso dell'estrusione diretta, il materiale viene compresso da una parte dal pistone e fuoriesce dalla parte opposta, dove è posizionata la matrice. In altre parole la direzione di efflusso del materiale è concorde al moto del pistone. Nel caso dell'estrusione inversa invece la matrice è solidale al pistone, il quale presenta una cavità centrale in modo da permettere l'uscita del prodotto estruso, in direzione opposta al moto del pistone.

Nell'estrusione inversa si ha il vantaggio di avere minori forze di attrito, ma le pressioni che possono essere esercitate dall'azione del pistone sono minori rispetto al caso dell'estrusione diretta.

Schemi di un processo di estrusione diretta (in alto) e inversa (in basso).

Coestrusione

Vista in sezione di un prodotto ottenuto per coestrusione.

Una variante del processo di estrusione è la coestrusione, in cui si lavorano contemporaneamente materiali diversi, che escono dalla matrice accoppiati, cosicché si ottengono, ad esempio guarnizioni con un'anima rigida (che funge da supporto) e una parte esterna morbida (che garantisce una buona ermeticità).

Pultrusione

La pultrusione (dall'inglese*Pulling-extrusion*, ovvero "tirare" e "estrusione") è un processo affine all'estrusione, che permette di ottenere profilati plastici rinforzati da fibre, ad esempio polimeri rinforzati da fibre di carbonio o di vetro.

In questa tecnologia le fibre vengono tirate attraverso la matrice, e contemporaneamente si estrude il materiale plastico (in genere termoindurente) che le impregna e le ingloba. I prodotti sono tubi, pali e simili elementi strutturali cilindrici.

Materiali

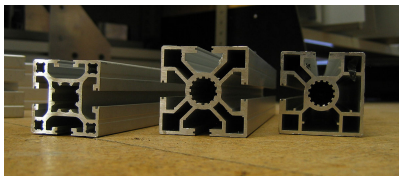
Alcuni materiali che possono essere lavorati tramite estrusione sono:

- PVC: polivinilcloruro
- PE: polietilene
- PP: polipropilene
- PA: poliammide
- HDPE: polietilene ad alta densità polietilene
- LDPE: polietilene a bassa densità
- ABS: copolimero acrilonitrile butadiene stirene
- PC: policarbonato
- SB: stirolo butadiene
- PMMA: polimetilmetacrilato.

Prodotti

Con l'estrusione possono essere fabbricate ad esempio piastre, tubi e profilati senza saldature con sezione costante per tutta la loro lunghezza, ma anche guide in laminato plastico o tubi flessibili di lunghezza indefinita e generalmente avvolti su bobine.

Mediante una particolare variante dell'estrusione, detta "stampaggio per soffiaggio" (in inglese *blow molding*), vengono fabbricati contenitori in materiale plastico, come bottiglie o barattoli, ma anche serbatoi per carburante. Nello stampaggio per soffiaggio un tubo flessibile estruso ("preforma" o "parison") viene circondato da uno stampo e soffiato con aria compressa contro la parete interna dello stampo.

La quasi totalità della pasta alimentare (pasta lunga e pasta corta) viene prodotta per estrusione. All'uscita dalla filiera la pasta viene tagliata ed essiccata.

Profilati in alluminio estruso

Superfici alettate ottenute per estrusione

Prodotto polimerico ottenuto per estrusione

Note

[1] In realtà la forma della filiera può essere più o meno differente dalla forma del prodotto che si vuole ottenere. Ad esempio nel caso delle materie plastiche, il fenomeno del rigonfiamento è causa di differenze tra la forma del prodotto e la forma della filiera.

Voci correlate

- Estrusore
- Rigonfiamento dei polimeri

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Extrusion
- **Wikizionario** contiene la voce di dizionario: http://it.wiktionary.org/wiki/estrusione

Collegamenti esterni

- L. Lutterotti, *Estrusione e trafilatura* (http://www.ing.unitn.it/~Luttero/TecnologieSistemiLavorazione/EstrusioneTrafilatura.pdf)
- *Analisi delle forze di estrusione* (http://www.meccanismo.it/blog/show/Determinazione-dello-sforzo-di-estrusione.html)
- (**EN**) *Fundamentals of Extrusion* (http://www.asminternational.org/pdf/spotlights/Extrusion.pdf)
- (**EN**) A. Lopez, *Extrusion Molding Methods* (http://www.engr.sjsu.edu/minicurric/images/lecture_powerpoints/Extrusion_Molding_Methods.pdf)

Stampaggio di materie plastiche

Lo **stampaggio di materie plastiche** permette la realizzazione di componenti in plastica mediante l'utilizzo di uno stampo.

Macchinario per lo stampaggio di materie plastiche.

Tipologie di stampaggio

- Stampaggio ad iniezione
- Stampaggio a compressione
- Termoformatura
- Stampaggio per soffiaggio
- Rotostampaggio
- Schiumatura

- Stampaggio a sinterizzazione

Caratteristiche dei materiali plastici

Sigla	Denominazione chimica	Nome commerciale	Peso specifico (Kg/dm3)	Struttura molecolare	Essiccamento (°C)		Temperatura di stampaggio (°C)				Temperatura dello stampo (°C)	Ritiro (%)	Produttori
ABS	Acrilonitrile butadiene stirene	ABS		amorfa	> 70	< 80	250	240	230	220	40/75		Mitsubishi, Kumho Co.
EVA	Etilene vinil acetato												
PE/HD	Polietilene ad alta densità			Semi cristallina									
PE/LD	Polietilene a bassa densità	Riblene, Ipethene, Okitene, Hipten, Alcudia	0,915-0,938	Semi cristallina	NO	NO	160	170	180	170	20/40	1,5-2,2	Polimeri Europa, Carmel Olefins, Dioki, Repsol YPF
PE/LLD	Polietilene a bassa densità lineare	Flexirene		Semi cristallina									Polimeri Europa
PLA	Acido polilattico	PLA			> 45	< 55	170	180	175	160	25/30		Color Polymer
PMMA	Polimetilmetacrilato	Plexiglas, perspex, Lucite, Oroglas, Vitroflex, Limacryl e Resartglass Altuglas			> 70	< 80	250	240	230	220	20/25		Plexiglas
POM	Poliossimetilene	Jupital, Hostaform, Latan			> 70	< 80	180	200	185	170	40/80		Mitsubishi
PP	Polipropilene, Omopolimero, Copolimero, Random	Moplen, Capilene, Axtroplen	0,902	Semi cristallina	NO	NO	190	210	220	220	20/50	1,5-2,2	Basell, Carmel Olefins, Arcoplex Trading
PS	Polistirolo cristallo, Polistirolo antiurto	Edistir N2380, Edistir SR550			NO	NO	230	240	230	220	20/40		Polimeri Europa
PVC	Polivinilcloruro			Amorfa			>160	180	180	<200	20/50		
SAN	Stirene Acrilonitrile	Kostil			> 70	< 80	250	240	230	220	40/60		Polimeri Europa
SBC	Stirene-Butadiene Copolimero	Styrolux			NO	NO	230	240	230	220	20/30		BASF

Voci correlate

- Stampaggio ad iniezione
- Polimero
- Distaccante
- Vetroresina

Collegamenti esterni

- Processing dei materiali polimerici [1]

Note

[1] http://chifis1.unipv.it/materials/CMS/poli8.pdf

Stampaggio ad iniezione

1. RINVIA Stampaggio a iniezione

Rotostampaggio

Il **rotostampaggio** (o **stampaggio rotazionale**, in inglese *"rotational molding"*) è una particolare tecnica di stampaggio dedicata quasi esclusivamente a creare oggetti cavi di grosse dimensioni in materiale plastico.

Apparecchiatura utilizzata per lo svolgimento del processo di stampaggio rotazionale.

Tale processo consiste nel posizionare il materiale all'interno di uno stampo cavo che viene fatto ruotare (generalmente lungo due assi) e viene riscaldato, in modo che il materiale aderisca alle pareti dello stampo in maniera omogenea. In seguito il materiale viene raffreddato e lo stampo viene aperto, in modo da espellere il manufatto.

Lo stampo utilizzato per il rotostampaggio è costruito solitamente in un materiale metallico o materiale composito.

Cenni storici

Nel 1855 l'inglese R. Peters documenta il primo esempio di stampaggio rotazionale con rotazione biassiale, applicato nella produzione di involucri per pezzi di artiglieria e altri oggetti cavi. Nel 1905 lo statunitense F.A. Voelke utilizzò lo stampaggio rotazionale per produrre manufatti in cera; seguendo le esperienze di Voelke, nel 1910 G.S. Baker e G.W. Perks misero a punto un processo per l'ottenimento di uova di cioccolato per stampaggio rotazionale. Negli anni venti R.J. Powell applicò tale processo al gesso di Parigi.

Negli anni cinquanta si iniziò ad utilizzare lo stampaggio rotazionale nell'ambito delle materie plastiche. Una delle prime applicazioni fu la creazione delle teste delle bambole in PVC a partire da stampi in lega nichel-rame ottenuti (per elettroformatura) e utilizzando acqua per il raffreddamento del pezzo all'uscita dello stampo. Seguirono quindi la produzione di altri giocattoli in materiale plastico, coni stradali e boe marine.

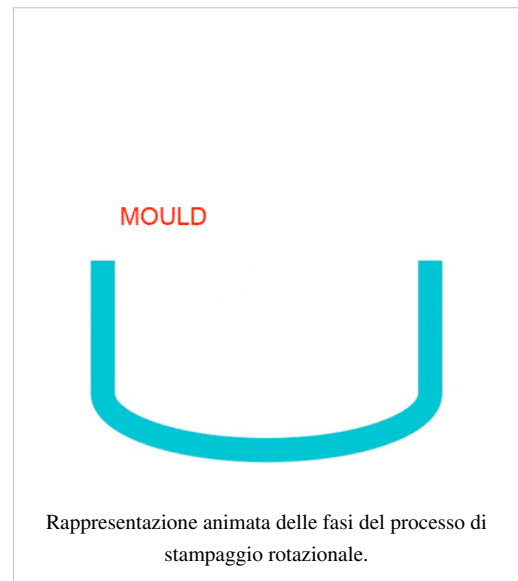
Nel 1976 fu fondata a Chicago la *Association of Rotational Moulders* (ARM), con lo scopo di sviluppare la consapevolezza sulla tecnologia e sulle metodiche produttive dello stampaggio rotazionale.[1]

Negli anni ottanta il processo dello stampaggio rotazionale venne applicato anche al policarbonato, al poliestere e al nylon.

Descrizione del processo

Il processo di stampaggio rotazionale coinvolge le seguenti fasi:

Rappresentazione animata delle fasi del processo di stampaggio rotazionale.

1. lo stampo viene caricato con il polimero (generalmente in polvere) e viene chiuso;
2. lo stampo viene fatto ruotare (lungo uno o due assi) all'interno di un forno, allo scopo di innalzare la temperatura del materiale e farlo aderire alle pareti dello stampo; tale fase deve svolgersi in un tempo idoneo: tempi troppo lunghi porterebbero infatti al degrado del materiale, mentre tempi troppo brevi non permetterebbero l'ottenimento di un materiale abbastanza omogeneo;
3. lo stampo viene raffreddato (tramite getti di aria o acqua nebulizzata) in modo che il materiale solidifichi e che si abbia il fenomeno del ritiro (intorno al 2% nel caso del polietilene lineare a bassa densità), il quale facilità la successiva fase di estrazione del pezzo dallo stampo; tale fase di raffreddamento avviene in genere in una decina di minuti; durante questa fase si ha una variazione della densità apparente del materiale; ad esempio nel caso del polietilene lineare a bassa densità (o LLDPE, che è il materiale più utilizzato nel rotostampaggio) si ha una densità apparente iniziale (allo stato di polvere) di circa 420 g/dm^3) per arrivare ad una densità finale media di circa 935 g/dm^3;
4. lo stampo viene aperto in modo da avere l'espulsione del manufatto.

I prodotti del rotostampaggio

Tra i diversi oggetti prodotti con il rotostampaggio vi sono:

- Imbarcazioni
- Serbatoi interrabili
- Cassonetti
- Vasi
- Arredo urbano
- Giocattoli
- Lampade
- Mobili.

Schema dell'apparecchiatura utilizzata per lo svolgimento dello stampaggio rotazionale lungo 2 assi di rotazione. Sono illustrate le diverse fasi del processo:
- In basso a destra: lo stampo con il materiale all'interno viene fatto ruotare e riscaldare;
- In basso a sinistra: viene raffreddato lo stampo;
- In alto: lo stampo viene aperto, viene espulso il pezzo ottenuto e viene caricato altro materiale nello stampo, in modo da ripetere il ciclo produttivo.

Imbarcazione ottenuta per stampaggio rotazionale

Fenicottero in materiale plastico ottenuto per stampaggio rotazionale

Coni stradali

Note

[1] Ward, Noel M. (Winter 1997). "A History of Rotational Moulding". Platiquarian Reprints. Archived from the original on 2009-12-03. http://www.webcitation.org/5lkadq2tF.Retrieved 2009-12-03.

Bibliografia

- Beall, Glenn (1998), Rotational Molding, Hanser Gardner Publications, ISBN 9781569902608.
- Crawford, R, Throne, James L., Rotational Moulding of Plastics, William Andrew Inc. (2002). ISBN 1884207855
- Crawford, R, Kearns, M, Practical Guide to Rotational Moulding, Rapra Technology Ltd. (2003). ISBN 1859573878

Voci correlate

- Colata centrifuga
- Stampaggio di materie plastiche
- Stampaggio ad iniezione
- Stampaggio per soffiaggio

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Rotational moulding

Filatura dei polimeri

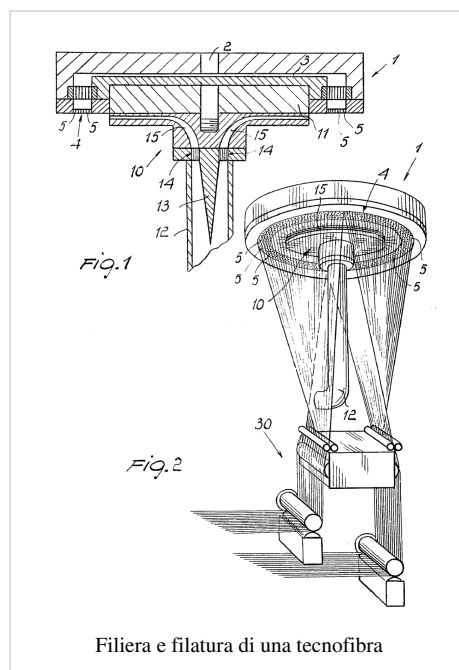
La **filatura dei polimeri** è un processo che ha lo scopo di produrre fili più o meno spessi in materiale polimerico.

Il materiale polimerico può essere fuso (attraverso estrusione o fuso direttamente) o in soluzione, quindi fatto passare attraverso un orifizio o una piastra forata, dal quale esce il materiale, che solidifica mentre viene tirato da un sistema di pulegge.

La filatura dei polimeri può avvenire seguendo le seguenti metodologie:

- *wet spinning*
- *dry spinning*
- *melt spinning*
- *gel spinning*.

La scelta tra le varie tecnologie possibile viene svolta in primo luogo in considerazione della natura e dalle proprietà del polimero che si vuole filare.

Filiera e filatura di una tecnofibra

Melt spinning

La filatura per *melt spinning* consiste nel portare il polimero a temperatura di fusione prima del processo di filatura. Durante la filatura il filo si raffredda e quindi solidifica.

Esempi di polimeri filati per *melt spinning* sono: nylon, fibre poliesteri, saran e sulfar.[1]

Dry spinning

Tale metodologia viene utilizzata per i polimeri che non possono fondere poiché hanno una temperatura di degradazione minore della temperatura di fusione (per cui si decompongono prima di fondere).

Nella filatura per *dry spinning* il polimero viene dissolto in un solvente in modo da ottenere una soluzione liquida che viene investita durante la filatura da un getto di aria o gas inerte, grazie al quale la soluzione solidifica per evaporazione del solvente.

Esempi di polimeri filati per *dry spinning* sono: triacetato di cellulosa, fibre acriliche, polibenzimidazolo (PBI), spandex e vinyon.[1]

Wet spinning

La filatura per *wet spinning* è utilizzata per i polimeri che hanno un'elevata temperatura di fusione. In questo caso il polimero viene disciolto in un solvente per ottenere una soluzione, quindi viene sottoposto a filatura, durante la quale il solvente viene allontanato facendolo sciogliere in un secondo solvente rispetto al quale il polimero non è solubile.

Esempi di polimeri filati per *wet spinning* sono: fibre acriliche, rayon, fibre aramidiche, spandex, nomex e kevlar.[1]

Gel spinning

Nel *gel spinning* (o *dry-wet spinning*) il polimero parzialmente fuso viene prima investito da un flusso di aria e poi raffreddato in un bagno liquido. Le fibre ottenute con questa metodologia presentano una maggiore resistenza a trazione.

Esempi di polimeri filati per *gel spinning* sono il polietilene e alcune fibre aramidiche.

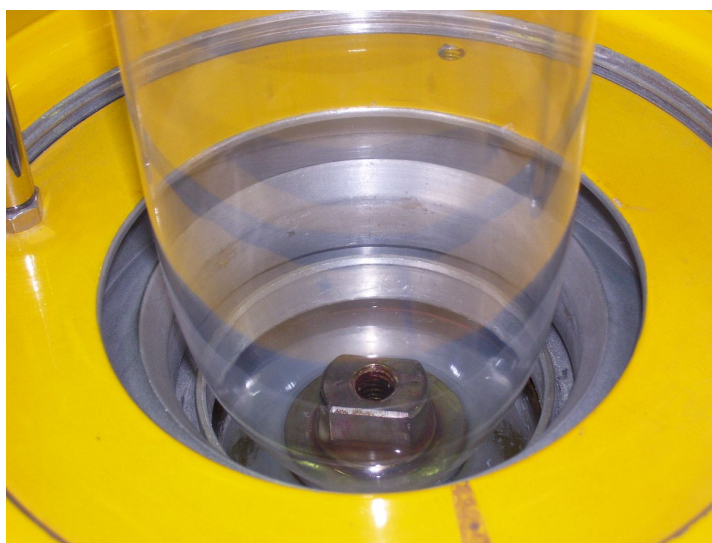
Note

[1] http://www.fibersource.com/f-tutor/techpag.htm

Voci correlate

- Elettrofilatura
- Filiera (tessile)

Filmatura per soffiaggio

Nella tecnologia dei polimeri, la **filmatura per soffiaggio** (in inglese *film blowing*) è un processo impiegato per ottenere film polimerici di spessore ridotto (15÷500 μm[1]). Tali film possono essere utilizzati ad esempio per produrre film per imballaggi, sacchetti di plastica, o film per serre.[2]

Filmatura per soffiaggio.

Fasi del processo

Il polimero viene inizialmente estruso a forma di tubo;[2] in corrispondenza della filiera dell'estrusore viene insufflata dell'aria, per cui il tubo aumenta di diametro e al tempo stesso si riduce lo spessore della parete del tubo, formando il film a forma di tubo.[2]

Rappresentazione del processo di filmatura per soffiaggio

Il film passa quindi attraverso un anello di raffreddamento e viene tirato verso l'alto da dei rulli (fase di stiro);[2] la fase di stiro ha lo scopo di stabilizzare la geometria e la morfologia del materiale.

Tramite la filmatura per soffiaggio possono anche essere prodotti film multistrato.[2]

Polimeri utilizzati

La filmatura per soffiaggio viene in genere sfruttata per la lavorazione del polietilene, ma può essere applicata ad altre materie plastiche, quali ad esempio: polipropilene (PP), poliammide (PA), etilene vinil alcol (EVOH).[2]

Note

[1] Tas, *op. cit.*, p. 1
[2] http://www.plasticstech.info/processes/extrusion/blown-film-extrusion/

Bibliografia

- J.F. Agassant, P. Avenas, J.Ph. Sergent, P.J. Carreau, *Polymer Processing Principles and Modeling*, Hanser, New York (1986). ISBN 0-19-520864-1
- Paul Prudent Tas, *Film Blowing: from Polymer to Product* (http://www.mate.tue.nl/mate/pdfs/37.pdf) (in inglese), TU Eindhoven, 1994.
- Beaulne, Michel, Evan Mitsoulis (maggio 2007). *Effect of Viscoelasticity in the Film-Blowing Process* (http://www.metal.ntua.gr/uploads/3798/721/A107.pdf). Journal of Applied Polymer Science **105**: 2098–2112 (in inglese). DOI: 10.1002/app.26325 (http://dx.doi.org/10.1002/app.26325).
- Thomas Steffl, *Rheological and film blowing properties of various low density polyethylenes and their blends* (http://www.opus.ub.uni-erlangen.de/opus/volltexte/2004/73/pdf/DR_ARBEIT_Thomas_Steffl.pdf) (in inglese), Erlangen, 2004.

Voci correlate

- Film (materiale)

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Film blowing

Termoformatura

La **termoformatura** è una tecnica di stampaggio materie plastiche a caldo, a partire da lastre o film, sotto pressione o sotto vuoto.
È una valida alternativa alla tecnica ad iniezione soprattutto se:

- il numero di pezzi da produrre è relativamente basso;
- è necessaria la massima flessibilità produttiva (lotti di pezzi finiti diversi);
- lo spessore delle pareti dei pezzi deve essere molto sottile;
- la precisione dimensionale richiesta è superiore al millimetro;
- l'oggetto presenta zone in sottosquadra non eliminabili.

Macchina per termoformatura con gli stampi visibili in basso a destra

Processo di lavorazione

La termoformatura si ottiene:

- Sotto vuoto.
  La lastra di materiale plastico preriscaldata si adagia sullo stampo per aspirazione, copiando tutte le sinuosità dello stampo stesso
- Sotto pressione.
  Il film plastico viene spinto sullo stampo grazie ad una alta pressione esercitata dall'esterno dall'aria, che ne facilita anche il raffreddamento. É un metodo molto diffuso, ad esempio, per sottosquadri molto dettagliati come i gancetti di chiusura dei blister.

La termoformatura consente lo stampaggio anche dei sottosquadri, o l'inglobamento di particolari metallici come filetti, rondelle o piastre di rinforzo che consentiranno all'oggetto di essere fermamente agganciato o avvitato ad altri componenti totalmente metallici. Sia i sottosquadri che gli inglobamenti di particolari metallici o plastici ad alta resistenza, dipendono dal concepimento dello stampo stesso e dalla sua progettazione che prevede movimenti di espansione e contrazione resi possibili da circuiti ad aria. Per i particolari metallici, uguale concetto, è lo stampo che deve contenere i punti di appoggio per i particolari che si desiderano inglobare nella plastica, e questi particolari devono essere posizionati manualmente prima di ogni ciclo di stampaggio di ogni singolo pezzo. L'inglobamento è reso possibile dal risucchio del sottovuoto che consentirà alla plastica di avvolgere totalmente il pezzo da inglobare. In un pallet di movimentazione internaper per la produzione di maniglie, ottenuto mediante termoformatura, sono stati inseriti settantadue blocchetti metallici nello spazio di 750 mm per 550 mm perfettamente distanziati e posizionati. Questo particolare stampo prevedeva due carrelli asportabili alternativamente, durante la produzione per limitare quasi totalmente tempi lunghi di fermo macchina. Il ciclo è continuo, variabile da pochi secondi a diversi minuti, dall'appoggio della lastra sulla macchina, al ritiro del pezzo termoformato raffreddato mediante semplice aria o doccia d'acqua.
Le variabili più determinanti per il tempo di stampaggio sono il tipo di plastica usato, lo spessore del film e la complessità dello stampo.
Si passa ad esempio da pochi secondi per termoformare una vaschetta per alimenti utilizzando un combinato di polistirolo + politene dello spessore di 400 micron, a circa un minuto per termoformare un blister con chiusura a gancio utilizzando del PVC dello spessore di 600 micron, fino a diversi minuti per stampare dei vassoi sagomati in

ABS dello spessore di 2÷3 millimetri.

La separazione del modello stampato dal resto del telaio avviene soprattutto in due modi:

- mediante l'uso di fustelle sagomate, spesso riscaldate in caso di materiale che tende a vetrificare come il PVC, che costituisce il metodo più diffuso ma meno preciso in quanto soggetto ad eventuali fuoripasso della macchina,
- come spesso accade per il polipropilene, mediante l'uso della tecnica del forma-trancio, dove la separazione avviene all'interno dello stampo grazie a delle lame che si azionano quando esso è ancora chiuso, ma comunque quando il materiale è già stato formato (costituendo così il metodo di taglio più preciso nell'ambito dei prodotti termoformati). Questo è il metodo usato per il polipropilene.

Un metodo usato per spessori medi è il taglio ad acqua. Un getto del diametro di qualche decimo di millimetro esce da un ugello sotto la pressione di alcune migliaia di bar, mediamente 3000. L'energia del getto è tale da tagliare nettamente il materiale senza produrre polveri o trucioli. Il taglio ad acqua è particolarmente usato per tagliare manufatti in fibra di vetro o di carbonio per la pericolosità delle polveri che altrimenti verrebbero prodotte con la fresatura. Altro metodo di taglio dei termoformati di spessori più alti dai 3 mm fino a 8÷10 mm, è mediante l'utilizzo di fresatrici a controllo numerico computerizzato a tre o cinque assi, programmabili mediante utilizzo di software strutturati su piattaforma CAD, che consentono di programmare e scrivere un percorso utensili tridimensionale. Qualora non si disponga del modello matematico del manufatto, la rifilatura a controllo numerico può essere realizzata con metodi di reverse engineering semplificati: si posiziona manualmente la testa del robot antropomorfo in vari punti del bordo di rifilatura i quali, una volta memorizzati, descrivono la disposizione dell'arto meccanico; successivamente il software interpolerà queste posizioni fino a ricreare il percorso per intero. Questo sistema può essere molto preciso, ma soprattutto consente uniformità di taglio degli interi lotti di produzione, anche a più riprese nel tempo; la fresatura tridimensionale, consente anche operazioni accessorie al termoformato come asolature, forature di diverso diametro, e persino filettature se la macchina/robot ha la possibilità del cambio utensile automatico attingendo da un proprio magazzino utensili a bordo macchina. Tale sistema viene utilizzato nel settore automobilistico, o nella produzione di carteraggio protettivo speciale antinfortunistico. Frequente è l'uso dei controstampi, realizzati in legno o resina, che hanno duplice funzione:

- aiutare il materiale riscaldato a distribuirsi in cavità profonde senza stirarsi eccessivamente, diventando così molto più sottile rispetto alle parti dello stampo più vicine al film
- evitare la formazione delle cosiddette "vele", che tendono a formarsi nelle zone con spazi ristretti dello stampo oppure tra i diversi elementi di uno stampo a più impronte.

Tempo e modo di esposizione al raffreddamento dell'oggetto termoformato, contribuiscono alla precisione dimensionale finale dell'oggetto, ed il giusto compendio dei diversi steps di produzione, determinano l'affidabilità e la relativa costanza dimensionale.

Per dare una struttura abbastanza rigida all'oggetto termoformato, si studiano le nervature che percorrono ed intrecciano l'oggetto stesso, mediando tra funzionalità ed estetica. Questi aspetti in particolare oggi sono studiati al computer, con software specifici che sono in grado anche di calcolare le probabilità di rottura.

Confronto con lo stampaggio ad iniezione

- Stato di partenza della plastica impiegata: Lastra/film per termoformatura e granulo per iniezione;
- Costo delle attrezzature (stampi, attrezzatura per il taglio e la sgrossatura): più basso per la termoformatura.
- Flessibilità. Un impianto per termoformatura è più adatto a serie di produzione più piccole, con possibilità di cambio stampi e relativo set-up in tempi decisamente più brevi rispetto al set-up di una macchina a iniezione.
- Convenienza in base alle quantità da produrre: minore è il numero di pezzi/anno, maggiore è la convenienza della termoformatura.
- La termoformatura non consente estrema precisione nelle tolleranze dimensionali dell'oggetto che si va a stampare, rispetto alle tolleranze più strette possibili con la tecnica a iniezione, ma spesso è possibile aggirare il rigore di una perfetta precisione dimensionale agendo a monte sulle quote dello stampo e utilizzando sistemi intelligenti (computer-assistiti) di pre-riscaldamento e riscaldamento parzializzati, in dotazione alla macchina operatrice.

Esiste comunque la possibilità di usare entrambi i sistemi contemporaneamente, al fine di ottenere un prodotto molto più omogeneo e definito.

Pregi della termoformatura

- possibilità di stampare anche spessori sottilissimi, che la tecnologia a iniezione non permette per limiti tecnici propri dell'iniezione, che deve "sparare"/canalizzare la plastica liquida a distanza dal punto dell'iniettore e, trattandosi di spessori finissimi, la plastica stessa non può completare il percorso dello stampo in tempo utile prima del suo raffreddamento.

Limiti della termoformatura

- bassa velocità di produzione per macchine a lastra, alta velocità di produzione per macchine a bobina.
- stiramento non costante e uniforme della plastica sulle sinuosità dello stampo.

Riutilizzo

Quale che sia la tecnologia di trasformazione, è importante ricordare la possibilità di riutilizzo che la plastica offre prima di essere definitivamente rottamata.
A parte la convenienza economica, sempre da verificare, si può impiegare una lastra vergine per costruire un lunotto per aerei supersonici high-tech, passare attraverso numerosi altri riutilizzi intermedi, fino al bitume per asfalti speciali, che oggi vengono ormai adottati per le loro migliori qualità rispetto ai normali bitumi d'asfaltatura.

Oggetti prodotti mediante termoformatura

- Cassa interna di elettrodomestici
- Vaschette per alimenti
- Vassoi in ABS
- Blister, valve
- Finiture interne nel settore automotive (pannelli porta, padiglioni, rivestimenti in genere, cappelliere) e in quello dei veicoli ricreazionali (paraurti, interno ed esterno mansarde, piatti doccia, lavandini, plafoniere, componenti non strutturali in genere).

Altri progetti

- **Wikimedia Commons** contiene file multimediali: http://commons.wikimedia.org/wiki/Category:Thermoforming

Collegamenti esterni

- Manuale tecnico delle macchine termoformatrici [1]

Note

[1] http://www.ciemmetecnica.it/manuali-tecnici/manuale-macchina-termoformatrice.html

Plastificazione

La **plastificazione** è un processo durante il quale una materia plastica viene adattata ad un oggetto per ricoprirlo.

Plastificazione mediante trafila

In questo processo il materiale termoplastico viene fornito ai trasformatori sotto forma di granuli. Tali granuli vengono posti in una tramoggia (simile da un imbuto) che alimenta una camera cilindrica riscaldata esternamente entro cui ruota una vite, dal profilo particolare che con la sua rotazione permette l'avanzamento dei granuli attraverso le varie zone riscaldate. La zona in cui i granuli entrano a contatto della vite di plastificazione viene spesso raffreddata con un collettore ad acqua per impedire che una eccessiva temperatura fonda immediatamente i granuli compromettendo l'avanzamento del materiale nel cilindro.

Nelle zone successive in cui i granuli sono sospinti la temperatura viene regolata su valori prossimi alla temperatura di plastificazione (temperatura in cui il materiale termoplastico si fonde). Ad esempio nel caso di un polipropilene che fonde a 240 °C se le zone di regolazione di temperatura sul cilindro sono 4, potranno venire impostate nell'ordine di avanzamento del granulo a 180 °C la prima, 200 °C la seconda 220 °C la terza e 240 °C l'ultima. I granuli procedendo all'interno del cilindro di plastificazione, spinti dalla rotazione della vite iniziano in processo di fusione controllata.

Tutte le materie plastiche aumentando di temperatura diminuiscono la loro densità, per cui tendono ad aumentare il proprio volume. Bisogna però considerare che il granulo quando è freddo occupa molto spazio perché fra un granulo e l'altro esiste uno spazio di aria. La densità del granulo in tramoggia è circa 0,45, quella del polipropilene compatto a 20 °C è circa 0,915, ma quella del polipropilene fuso è circa 0,73.

La pressione che viene esercitata sul materiale durante la fase di plastificazione è determinata dal profilo interno della vite di plastificazione, che porta una diminuzione di volume per compattare bene il materiale mentre i granuli si fondono. Quando il materiale plastico ha percorso tutta la vite è completamente fuso ed ha le caratteristiche di un fluido visco-elastico. A questo punto la materia plastica è idonea per l'iniezione nello stampo oppure per essere estrusa.

Vulcanizzazione

La **vulcanizzazione** è un processo di lavorazione della gomma, la quale viene legata chimicamente allo zolfo mediante riscaldamento. Attraverso questo processo, inventato da Charles Goodyear nella prima metà del XIX secolo,[1] si ottiene un materiale elastico e poco rigonfiabile se tenuto a contatto con solventi organici. Oggi per "vulcanizzazione" si intende qualsiasi processo chimico, anche diverso da quello originario inventato da Goodyear, che ottenga risultati analoghi.

Una palla in gomma ottenuta per vulcanizzazione

Effetto e meccanismo della vulcanizzazione

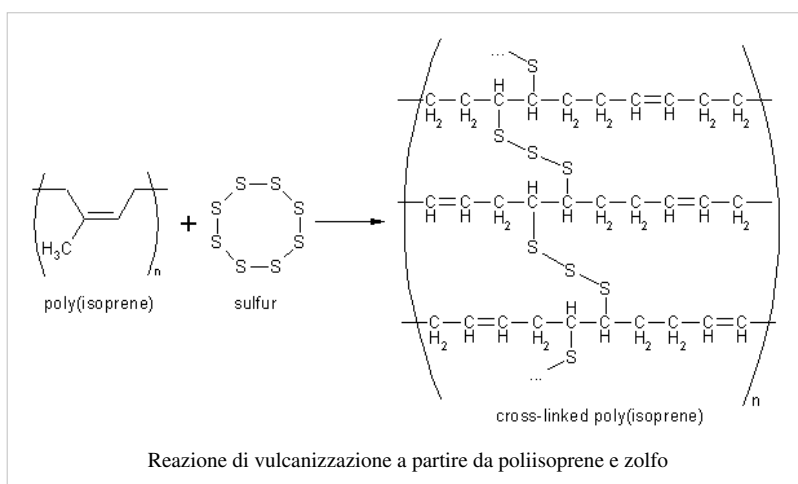
La vulcanizzazione provoca una modificazione della conformazione molecolare del polimero alla quale è dovuto l'aumento di elasticità e resistenza a trazione, la soppressione di proprietà negative quali l'abrasività e l'appiccicosità oltre che una maggiore resistenza agli effetti dell'ossigeno atmosferico e a molte sostanze chimiche.

Reazione di vulcanizzazione a partire da poliisoprene e zolfo

Ricerche strutturistiche su modelli poliisoprenici hanno evidenziato la formazione di legami tioeterei R-S-R diffusi principalmente a livello intermolecolare e, secondariamente, a livello intramolecolare, a seguito di ripiegamenti delle catene polimeriche. Statisticamente, la distribuzione dei siti in cui si stabiliscono tali legami è la seguente:

- per il 60% tra gli atomi di carbonio dei gruppi $-CH_2-$ adiacenti al carbonio del doppio legame che reca il gruppo metilico;
- per il 25% tra gli atomi di carbonio dei gruppi metilenici adiacenti al CH del doppio legame;
- per il restante 15% tra i due atomi di carbonio recanti il doppio legame.

L'addizione dello zolfo provoca perdita di due atomi di idrogeno che formano H_2S; in questo modo ossidi come ZnO favoriscono la vulcanizzazione fissando il solfuro.

Originariamente si pensava che lo zolfo aumentasse la resistenza chimica della gomma a causa della saturazione dei doppi legami; in realtà la quantità di doppi legami perduti è relativamente piccola. È stato dimostrato che la resistenza a degradarsi con l'usura, fenomeno accelerato dagli agenti ambientali e in primo luogo dall'ossigeno

atmosferico, è dovuta al legame dello zolfo proprio coi siti vulnerabili dall'ossigeno.

Tecnologia della vulcanizzazione

La vulcanizzazione viene realizzata, praticamente, utilizzando l'elastomero, una fonte di zolfo e additivi vari. L'insieme di questi prodotti costituisce la mescola. Le condizioni di pressione e temperatura variano in funzione dello specifico processo coinvolto.

Le fonti di zolfo possono essere varie: zolfo S_8 elementare (poco reattivo), S_2Cl_2 (molto reattivo) o ultraacceleranti solforati come $(CH_3)_4N_2(CS_2)_2Zn$.

Additivi

Gli additivi utilizzati sono gli acceleranti, ultraacceleranti, attivatori, rinforzanti, inibitori, antiossidanti, antinvecchianti, prodotti di complemento.

Acceleranti, ultraacceleranti ed attivatori

Gli acceleranti favoriscono la vulcanizzazione diminuendo la durata del processo e la temperatura di esercizio. Ultraacceleranti ed attivatori aumentano ulteriormente l'effetto accelerante. Esametilentetrammina, i mercaptoarentiazoli e 1,3-difenilguanidina sono esempi di acceleranti. Il già menzionato $(CH_3)_4N_2(CS_2)_2Zn$ è un ultraaccelerante mentre l'acido stearico, l'ossido di zinco e alcune ammine sono attivatori.

Rinforzanti

Agenti con effetto antiusura riguardo fattori meccanici quali abrasione, strappo, taglio. Ossido di zinco, nerofumo e carbonato di calcio sono comuni rinforzanti.

Inibitori

L'acido benzoico e l'acido salicilico sono disattivanti di reazioni o catalisi dannose.

Antiossidanti

Contrastano l'azione dell'ossigeno e dell'ozono. Vengono utilizzate ammine e fenoli coadiuvati a nerofumo.

Antinvecchianti

Ritardano gli effetti usuranti o gli equilibri che provocano rammollimento e proprietà scadenti. Gli stessi antiossidanti e gli steroli, le lecitine, gli esteri fosforici ed alcoli superiori agiscono da antinvecchianti.

Prodotti complementari

Coloranti e coadiuvanti di lavorazione. Vengono utilizzate sostanze quali nerofumo, TiO_2, Fe_2O_3, CdS, oli minerali, silice, resine poliestere, solfato di bario ecc.

Con il 38% di olii si ha la cosiddetta *gomma all'olio*.

Note

[1] Edwin Wildman, *Famous Leaders of Industry*, Neilson Press, 2008, p.147. ISBN 9781409702979

Bibliografia

- Eugenio Stocchi, *Chimica Industriale Organica*, Torino, Edisco Editrice, 1992. ISBN 88-441-2034-8

Fonti e autori delle voci

Materie plastiche *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46459382 *Autori:*: .anaconda, ARTE, Alan p, Alec, Antonella.rule.the.world, Archenzo, Ary29, Aushulz, Avogadro, Azrael555, Barbaking, Biopresto, Buggia, Bumba, Camoz87, ChemGardener, Cisco79, Cricat, Demart81, Dome, Dr Zimbu, Ebreoerrante, Elsupremo, Elwood, Estel, Eumolpa, Frigotoni, Guidomac, IDarbert, IlCapo, Kormoran, Luisa, Lukius, M.violante, MapiVanPelt, Marco Bernardini, Marcok, Mark91, Nase, Nemo bis, Nicoli, No2, Nubifer, Outer root, Paginazero, Patafisik, Pequod76, Phantomas, Pil56, Pipep, Red83, Retaggio, Ripepette, Sbisolo, Scari, Senpai, Shivanarayana, Simon 94, Slatko93, Slyfoxpedia, Taueres, Twice25, Tytoalba, Ub, Vale maio, 206 Modifiche anonime

Chimica dei polimeri e delle macromolecole *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45737392 *Autori:*: Aushulz, Avesan, Cisco79, Hellis, Hrundi V. Bakshi, PaneBiancoLiscio, 4 Modifiche anonime

Macromolecola *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=42729055 *Autori:*: Alfio, AnjaManix, Aushulz, Avesan, Biopresto, Buggia, Cisco79, Danilo, Giac83, Leptictidium, No2, Paginazero, Rdocb, ^musaz, 6 Modifiche anonime

Polimero *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44732579 *Autori:*: Alepolese, Alessio malan, Alexwind, Aquatech, Ary29, AttoRenato, Aushulz, Beppinodiberlino, Biopresto, Buggia, Bumba, Camoz87, Carlog3, Celica, ChemicalBit, Ciampix, Cisco79, Cruccone, Danilo, Franco3450, Freddyballo, Frieda, Giovide, Gliu, Goemon, Govoch, Helios, Hellis, KS, Kibira, Lukius, Mafejthoth, Marcok, Marcol-it, Nescio vos, No2, Paginazero, Patafisik, Phantomas, RiccardoP1983, Rustik, Sd, Sesekem, Shivanarayana, Sonietta, Ticket 2010081310004741, TierrayLibertad, Towerman, Unriccio, Veneziano, Vituzzu, Whiles, 58 Modifiche anonime

Copolimero *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45535467 *Autori:*: Aushulz, Avesan, Biopresto, Buggia, Camoz87, ChemicalBit, Cisco79, Cruccone, DamianoMarchetti, Donner, Mau db, Michel Awkal, Phantomas, Samuele, Senpai, 2 Modifiche anonime

Monomero *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45180322 *Autori:*: Aushulz, Buggia, Bumba, ChemicalBit, Cisco79, EH101, Hintgergedanı, Paginazero, PaneBiancoLiscio, 6 Modifiche anonime

Temperatura di transizione vetrosa *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46103446 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, No2, Paginazero, Ylebru, 7 Modifiche anonime

Melt flow index *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=33605878 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, 1 Modifiche anonime

Rigonfiamento dei polimeri *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=39085007 *Autori:*: Aushulz, Tommaso Ferrara, 1 Modifiche anonime

Plastificante *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45455114 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, Liopac, Paginazero, Phantomas, Theta682, 3 Modifiche anonime

Polimerizzazione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45290084 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, No2, Paginazero, V12, 2 Modifiche anonime

Polimerizzazione a catena *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=39611837 *Autori:*: Aushulz, Ben-nosuke, Bumba, Cisco79, Elitre, Hellis, SolePensoso, 2 Modifiche anonime

Polimerizzazione a stadi *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44492496 *Autori:*: Aushulz, Bumba, Cisco79, 1 Modifiche anonime

Polimerizzazione in emulsione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=43814516 *Autori:*: Aushulz, Buggia, Cisco79, Michel Awkal

Grado di polimerizzazione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45753884 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, PaneBiancoLiscio, 5 Modifiche anonime

Distanza testa-coda *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=43814583 *Autori:*: Aushulz

Condizione theta *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=43814572 *Autori:*: Aushulz, Buggia

Equazione di Mark-Houwink *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=43814471 *Autori:*: Aushulz, Cisco79, Giornada, Piddu

Polimeri termoplastici *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45095151 *Autori:*: AttoRenato, Aushulz, Basilero, Basilicofresco, Beppinodiberlino, Cellax, Mark91, Mr buick, Sbisolo, Tommaso Ferrara, Vale maio, Wikireader, 6 Modifiche anonime

Polimeri termoindurenti *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44335091 *Autori:*: Aushulz, Buggia, 5 Modifiche anonime

Elastomero *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46710415 *Autori:*: Aushulz, Biopresto, Buggia, Cisco79, Lusum, Marcok, Mizardellorsa, No2, Paginazero, PaneBiancoLiscio, Patafisik, Snowdog, Twice25, 5 Modifiche anonime

Gomma (materiale) *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=25461238 *Autori:*: A7N8X, Absinthe, Alan p, Alexwind, AttoRenato, Aushulz, CarloB, Ciampix, Clematis, Daniele.caon, Darth Kule, Derfel74, Dia^, Dinwath, Dr Zimbu, Gaetanogambilonghi, Giulmar, Guidomac, Kategoriko, Luisa, M7, Melos, Metralla, Paginazero, Phantomas, Rael, Salvatore Ingala, Temporary, Ylebru, 35 Modifiche anonime

Polietilene *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45086876 *Autori:*: Accurimbono, Andrea VB, Angelorenzi, Anlizza, Aushulz, Bella Situazione, Biopresto, Camoz87, Cisco79, Giornada, Gmorselli, Guam, Jaakko, Katanka, Marcok, Nicola sperandio, Oks, Paginazero, PaneBiancoLiscio, Pinkflag, Reggio1971, Senpai, Sirabder87, Stemby, Vale maio, Zanzarino, 21 Modifiche anonime

Polietilene a bassa densità *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46401317 *Autori:*: Aushulz, ErikvanB, Eumolpo, Gattomagico, Giornada, Phantomas, 1 Modifiche anonime

Polietilene ad alta densità *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=43863441 *Autori:*: Eumolpo, Giornada, 1 Modifiche anonime

Polietilene lineare a bassa densità *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=42808555 *Autori:*: AnjaManix, Aushulz, Gattomagico, Giornada, Jalo, Pracchia-78, V12

Polietilene espanso *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45535623 *Autori:*: Aushulz, Camoz87, Phantomas, Retaggio, Sanremofilo, Triquetra, Vale maio, Valerio79, 3 Modifiche anonime

Polipropilene *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46070007 *Autori:*: Al-Nablusi, Andrea VB, Ary29, Aushulz, Beard, Biopresto, Broc, Buggia, Camoz87, CavalloRazzo, Dani4P, Dr Zimbu, Dylan--86, Gig, Guidomac, Leyo, Lord Randal, Marius, Nicola sperandio, No2, Paginazero, Pallanzese, PaneBiancoLiscio, Phantomas, Scari, Zanzartecshop, 45 Modifiche anonime

Poliestere *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=7706151 *Autori:*: Aurora magni, Aushulz, Buggia, Carlog3, D0bermalek, Dani4P, Felyx, Gce, Mizardellorsa, Pan, Patafisik, Phantomas, SamioSeven, Vomitron, 24 Modifiche anonime

Polistirene *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46805351 *Autori:*: Angelorenzi, Antontn, Aushulz, Beta16, Biopresto, Brancafra, Buggia, Cisco79, DarkAp, Demostene119, Felyx, Florixc, Gianpietro72, Harlock81, Logrezzo, Luciodem, Luisa, NinjaCross, Ninjer, Omino di carta, Paginazero, Phantomas, Phyrexian, Pico72, Sacchigno, Tixiano75, Tommaso Ferrara, Trixt, Vale maio, Wanblee, Wikireader, 50 Modifiche anonime

Policarbonato *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44449211 *Autori:*: Al Pereira, Aushulz, Basilicofresco, Brancafra, Brunocip, Bultro, Cisco79, Fabio.gastone, Gce, Luciodem, Mikael2008, No2, Paginazero, PersOnLine, Richard84, Sbisolo, Supermario.1, ·, 27 Modifiche anonime

Acrilonitrile butadiene stirene *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45528029 *Autori:*: Amaze1, Andsalomoni, Angelorenzi, Ary29, Aushulz, Basilicofresco, Buggia, Cisco79, Discanto, Moongateclimber, Nivola, Paginazero, Red83, SamZane, Sbisolo, Stefano.mezzavilla, Vale maio, 8 Modifiche anonime

Polimetilmetacrilato *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45965627 *Autori:*: Abisys, Aushulz, Basilicofresco, Buggia, Calipper, Camoz87, Caulfield, CavalloRazzo, Cyberuly, Gevacril, Herbythyme, Jacopo, Johnlong, Lp, Matteoa, Matteonet, Maxcip, Nicehotel, Paginazero, PaneBiancoLiscio, Pracchia-78, Quatar, R0tAbLe, Red83, Rojelio, TROUDET, Vale maio, Villo, Wiliam Polidori, 46 Modifiche anonime

Cloruro di polivinile *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46774173 *Autori:*: .jhc., Al Pereira, Aleksander Sestak, Angelorenzi, Ary29, Aushulz, Basilicofresco, Buggia, Calabash, Camoz87, ChemGardener, Dark, Emmegi Group, Gabriele85, Gelma, Guidomac, Lumage, Marcok, Mark91, Mars79, Martaericaarosio, Maxcip, Michele-sama, Nanae, No2, Orson69, Pacifico57, Paginazero, Pallanzese, PaneBiancoLiscio, Patafisik, SamZane, Shivanarayana, Tiesse, Triquetra, Xiaoyao369, 51 Modifiche anonime

Polisolfone *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=41226915 *Autori:*: Alec, Aushulz, Cisco79, Leyo, Vale maio, 5 Modifiche anonime

Polietilene tereftalato *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44493445 *Autori:*: Angelorenzi, Assianir, Aushulz, Cisco79, Ciskje, Cruccone, Dani4P, Felyx, Ianezz, Loox, Maxcip, No2, Red83, Sbisolo, Stemby, Talitrus, Thewikifox, Tommaso Ferrara, Trixt, 25 Modifiche anonime

Poliammide *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45554881 *Autori:*: Andrea VB, Aushulz, Buggia, Elitre, Michał Sobkowski, Mizardellorsa, Pandizenzero, PaneBiancoLiscio, Salvatore Ingala, Trixt, Wanblee, 2 Modifiche anonime

Nylon *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46342134 *Autori:*: Andrea VB, AttoRenato, Aushulz, Buggia, Carlog3, ColdShine, Curalvital, Dani4P, Fbartolom, Fulvio314, Giulmar, Ilnen, Lorenzenor, Luigi Chiesa, Lukespace, M7, MM, Mars79, Massimo Telò, Mattia Luigi Nappi, Mizardellorsa, Njx, No2, Omocaig84, Orric, Pablomoroe, Paginazero, Pallanzese, Pandizenzero, Patafisik, Phantomas, Simone, Snowdog, Steno73, TierrayLibertad, Twice25, 54 Modifiche anonime

Poliimmide *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44179360 *Autori:*: Al Pereira, Albertus Aditya, Aushulz, ChemicalBit, Cisco79, Cloj, Ermanon, 1 Modifiche anonime

Poliuretano *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45181969 *Autori:*: .anaconda, Alexwind, Andrea VB, Aushulz, Buggia, Cisco79, Dani4P, Derfel74, Geja, LucaLuca, Marrabbio2, MetalMessiah, PaneBiancoLiscio, Pasqui2, Phantomas, 20 Modifiche anonime

Politetrafluoroetilene *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46303769 *Autori:*: Actarux, Alexwind, Alleborgo, Amilcare Barca, Andrea VB, Angelorenzi, ArséniureDeGallium, Aushulz, Beta16, Blakwolf, Buggia, Dani4P, Dia^, Elitre, Galoppini, Geppo985, Gig, MikyT, Paginazero, Poweruser, Sbisolo, Shíl, Snowdog, SuperSecret, Vale maio, 18 Modifiche anonime

Teflon AF *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=35633269 *Autori:*: Alexwind, Cisco79, 1 Modifiche anonime

Celluloide *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=42198766 *Autori:*: Angelojr, Ary29, Biopresto, Buggia, Ciampix, Cisco79, Hellis, Lucabrolli, Magica, Mitchan, Pirru, Riccioli72, Sandro.maoret, Svante, Talmid3, 7 Modifiche anonime

Cellophane *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=45394991 *Autori:*: Angelorenzi, Azrael555, Cisco79, Civvì, CristianCantoro, Dommac, Esculapio, LucaLuca, Mizardellorsa, Molix, Pipep, Twice25, Vale maio, 8 Modifiche anonime

Kevlar *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46743677 *Autori:*: Alfio, Annuale, Ares, AttoRenato, Auledas, Aushulz, Azrael555, Barbaking, Bezzolone, Buggia, Carlog3, Dani4P, Davion3, Dega180, Derfel74, Doge2727, Eumolpo, Fabexplosive, Fedcas, Filobuscaroli, Franco3450, Gac, Guidomac, Hashar, Interpellato, Johnlong, Kal-El, Kibira, Koraz, LucGol, Luca Carati, Marco Plassio, Mauro.rulli, Mauro742, MaxDel, Midnight bird, Mizardellorsa, Mr.T, Noieraieri, Osmio, Paginazero, Phantomas, Rb1205, Renato Caniatti, Sbisolo, Sergio N. Carlini, Simone, Stefanomencarelli, Tommaso Ferrara, Yuiop, 66 Modifiche anonime

Siliconi *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46789320 *Autori:*: A7N8X, Amilcare Barca, Amux, Biopresto, Bruno Cuocci, Buggia, Cisco79, Dr Zimbu, Felyx, Giancarlo Rossi, Gionnico, Ita01, Jalo, Liopac, Luciano.comelli, Mauri81, Paginazero, Riccardobullonaro, Squattaturi, Svello89, 21 Modifiche anonime

Estrusione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46188594 *Autori:*: A7N8X, Aushulz, Avesan, Brunocip, Cisco79, Elwood, Giulmar, Hellis, Ithunn, Katanka, Klaudio, Marcok, Muhand Umhand, PaneBiancoLiscio, Retaggio, Riharcc, Romero, Strano.m, Tiesse, 16 Modifiche anonime

Stampaggio di materie plastiche *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=41845255 *Autori:*: Aushulz, Camoz87, Dani4P, Tytoalba, 25 Modifiche anonime

Stampaggio ad iniezione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=38777948 *Autori:*: Aushulz, Avesan, Claudio Di Pilla, Cruccone, Dark, Giac83, Giulmar, Marko86, MattFi, PaneBiancoLiscio, Piero, Retaggio, Sailko, Sbisolo, Snowdog, Tjmoel, Towerman, Zanzalo, 20 Modifiche anonime

Rotostampaggio *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=41228799 *Autori:*: Assianir, Aushulz, Dani4P, Gliu, No2, Sannita, Shony, 6 Modifiche anonime

Filatura dei polimeri *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=40331734 *Autori:*: Aushulz

Filmatura per soffiaggio *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=38872443 *Autori:*: Aushulz

Termoformatura *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=42082519 *Autori:*: .anaconda, Al Pereira, Al-Nablusi, Ares, Aushulz, Avesan, Cisco79, Elitre, Fidech, Jacklab72, Marcok, Mimmob32, Paginazero, Piero, Poweruser, Raggiante, Simone Buralli, 17 Modifiche anonime

Plastificazione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=44790642 *Autori:*: Aushulz, Avesan, Broc, Buggia, Dommac, L736E, Paginazero, Pipep, Sannita, Sbisolo, Under, 4 Modifiche anonime

Vulcanizzazione *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?oldid=46098091 *Autori:*: Andresciani Francesco, Aushulz, Avesan, Buggia, ChemGardener, Cisco79, DanGarb, DispAcc01, Esculapio, No2, 14 Modifiche anonime

Fonti, licenze e autori delle immagini

File:Plastic household items.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic_household_items.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: ImGz

File:Plastiktueten.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastiktueten.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Bionet, Gveret Tered, Muriel Gottrop, Pfctdayelise, Ranveig, Tawbabolve, 8 Modifiche anonime

File:Ve301w.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Ve301w.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: 1-1111, Cjp24, Cottbus, Dubaj, Pieter Kuiper, Sv1xv, Sven-steffen arndt, 2 Modifiche anonime

File:Compounding.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Compounding.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cjp24

File:Extruder with sheet die.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Extruder_with_sheet_die.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was Mikeeg555 at en.wikipedia

File:Polyethylene-repeat-2D-flat.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyethylene-repeat-2D-flat.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27, Edgar181, Luigi Chiesa, Sarregouset

File:Polystyrene.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polystyrene.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Yikrazuul

File:PET.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PET.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cwbm (commons), Dubaj, Hispalois, Liftarn

File:Polyvinylchlorid.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyvinylchlorid.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: NEUROtiker

File:Plastic-recyc-01.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-01.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-02.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-02.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-03.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-03.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-04.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-04.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-05.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-05.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-06.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-06.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Plastic-recyc-07.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-07.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

Immagine:Commons-logo.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Commons-logo.svg *Licenza*: logo *Autori:*: SVG version was created by User:Grunt and cleaned up by 3247, based on the earlier PNG version, created by Reidab.

Immagine:Wiktionary-ico-de.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Wiktionary-ico-de.png *Licenza*: logo *Autori:*: Bobit, F l a n k e r, Melancholie, Mxn, Nodulation, Rocket000, Saibo

File:PVC-3D-vdW.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PVC-3D-vdW.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27

File:ProteinStructure.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:ProteinStructure.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cwbm (commons), Darapti, Maksim, Rhadamante, 1 Modifiche anonime

File:Single Polymer Chains AFM.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Single_Polymer_Chains_AFM.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Yurko

File:Courbe.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Courbe.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Toto86

File:Sindiotactico.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Sindiotactico.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Iqmanuelnavarro

File:Polymerketten - amorph und kristallinEN.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polymerketten_-_amorph_und_kristallinEN.svg *Licenza*: Attribution *Autori:*: Polymerketten_-_amorph_und_kristallin.svg: Rainer Ziel. Original uploader was Salino01 at de.wikipedia derivative work: Materialscientist (talk)

File:Structures of macromolecules.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Structures_of_macromolecules.png *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Cjp24

File:Copolymers.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Copolymers.svg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Mankash (talk); original image by en:User:V8rik

Immagine:Wikibooks-logo.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Wikibooks-logo.svg *Licenza*: logo *Autori:*: User:Bastique, User:Ramac et al.

File:Melt temperature and Glass transition temperature.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Melt_temperature_and_Glass_transition_temperature.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Aushulz

File:Rubber plateau.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Rubber_plateau.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original by Philip Poppe, svg version by Booyabazooka

File:Flory-Fox curve.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Flory-Fox_curve.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: User:Skm10505

File:Powder Coating after Extrusion.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Powder_Coating_after_Extrusion.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Hardcoreraveman

File:Random coil - theta condition.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Random_coil_-_theta_condition.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Aushulz

File:Condensation polymerization diacid diamine.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Condensation_polymerization_diacid_diamine.svg *Licenza*: sconosciuto *Autori:*: Calvero.

Immagine:PU_synthesis2.PNG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PU_synthesis2.PNG *Licenza*: GNU General Public License *Autori:*: Cjp24, ComputerHotline, Edgar181, U.m

File:Tail head isomerism.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Tail_head_isomerism.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution 3.0 *Autori:*: Joël Gubler alias Talos

File:RadicalFormationGeneral.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:RadicalFormationGeneral.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: V8rik (talk). Original uploader was V8rik at en.wikipedia

File:Step-growth polymerization.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Step-growth_polymerization.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Chem538grp5w09

File:Emulsion Polymerization Cartoon it.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Emulsion_Polymerization_Cartoon_it.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Emulsion_Polymerization_Cartoon_3.svg: Original uploader was Firesine at en.wikipedia derivative work: Aushulz (talk)

Image:Ideal chain random walk.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Ideal_chain_random_walk.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was 718 Bot at en.wikipedia

File:Tempdependence.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Tempdependence.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cdang, Fongs, Timeshifter, WikipediaMaster

File:Polymer picture.PNG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polymer_picture.PNG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was Mdufalla at en.wikipedia Later versions were uploaded by Cb2292 at en.wikipedia.

Immagine:Polyethylene-repeat-2D-flat.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyethylene-repeat-2D-flat.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27, Edgar181, Luigi Chiesa, Sarregouset

Immagine:Polyethylene-3D-vdW.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyethylene-3D-vdW.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27, Ephemeronium, Luigi Chiesa

File:LLDPE.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:LLDPE.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cjp24

File:Ethene-2D-flat.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Ethene-2D-flat.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27

File:Polietilene - produzione di HDPE e LLDPE.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polietilene_-_produzione_di_HDPE_e_LLDPE.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Aushulz

Immagine:Plastic-recyc-02.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-02.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

Immagine:Plastic-recyc-04.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-04.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Polyethylene.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyethylene.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Kriplozoik

File:LDPE bottle.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:LDPE_bottle.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cjp24

File:HK West Kln Austin Road West Sidewalk n Traffic Control 1.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:HK_West_Kln_Austin_Road_West_Sidewalk_n_Traffic_Control_1.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: WATA5

File:Six pack rings.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Six_pack_rings.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Staecker

File:Scientific Balloon - GPN-2002-000119.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Scientific_Balloon_-_GPN-2002-000119.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: NASA

File:Pe500 Lviv.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Pe500_Lviv.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution 3.0 *Autori:*: Стрелец Игорь

File:Polyethylene-3D-vdW.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyethylene-3D-vdW.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27, Ephemeronium, Luigi Chiesa

Immagine:Polypropylen.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polypropylen.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: NEUROtiker

Immagine:Polypropylene tacticity.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polypropylene_tacticity.png *Licenza*: Public domain *Autori:*: Polyparadigm, Zureks, 1 Modifiche anonime

Immagine:Plastic-recyc-05.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-05.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Red Polypropylene Chair with Stainless Steel Structure.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Red_Polypropylene_Chair_with_Stainless_Steel_Structure.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Alex Rio Brazil

File:20 NIS Bill (polypropylene) Obverse & Reverse.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:20_NIS_Bill_(polypropylene)_Obverse_&_Reverse.jpg *Licenza*: sconosciuto *Autori:*: Yuval Y

File:Caja CD polipropileno.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Caja_CD_polipropileno.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: Hispalois

File:Blumentopf Kunststoff.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Blumentopf_Kunststoff.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Sönke Kraft aka Arnulf zu Linden

File:Polyestershirt.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyestershirt.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Antimoni

File:Polyester Vrijheid 1571.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyester_Vrijheid_1571.jpg *Licenza*: Attribution *Autori:*: Ron Haanschoten

Immagine:Polystyrene.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polystyrene.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Yikrazuul

File:Polistirene sintesi.PNG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polistirene_sintesi.PNG *Licenza*: Public domain *Autori:*: Utente:Paginazero

Immagine:Plastic-recyc-06.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-06.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Polistirolo.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polistirolo.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: Phyrexian

File:Polistirolo faccia.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polistirolo_faccia.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: I, Calcagnile Floriano, User:Florixc http://www.flickr.com/photos/florixc/

File:Polistirolo 002.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polistirolo_002.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Phyrexian

File:Polic.gif *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polic.gif *Licenza*: sconosciuto *Autori:*: Archeologo, Brancafra, Snowdog, Trixt

Immagine:Acrylnitril.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Acrylnitril.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: NEUROtiker

Immagine:1,3-butadiene.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:1,3-butadiene.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Lukáš Mižoch

Immagine:Styrene_acsv.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Styrene_acsv.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Calvero.

File:ABS_grains.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:ABS_grains.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Ollixtc

Immagine:PMMA struttura.PNG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PMMA_struttura.PNG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was Paginazero at it.wikipedia

File:PMMA-chain.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PMMA-chain.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: User:Benjah-bmm27

Immagine:PVC-3D-vdW.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PVC-3D-vdW.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27

Immagine:Polyvinylchlorid.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polyvinylchlorid.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: NEUROtiker

File:Chemical plant WHV 1.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Chemical_plant_WHV_1.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: KuK

File:PVC-polymerisation-2D.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PVC-polymerisation-2D.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27, Cjp24, Edgar181, Sarregouset

Immagine:Plastic-recyc-03.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Plastic-recyc-03.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: User:Tomia

File:Robinetterie-PVC.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Robinetterie-PVC.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Nerijp

File:Windelfetischistin.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Windelfetischistin.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Handcuffed, Ingolfson, Jacklee, Mattbuck, ShinyFan

Immagine:Polysulfone repeating unit.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Polysulfone_repeating_unit.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Calvero.

Immagine:PET.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PET.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cwbm (commons), Dubaj, Hispalois, Liftarn

File:PETreakcia.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PETreakcia.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Dubaj, Stepa

File:1989 HK Sheung Wan Bonham Strand VITA Distilled Water.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:1989_HK_Sheung_Wan_Bonham_Strand_VITA_Distilled_Water.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was DWatdonSHAM at zh.wikipedia

File:Dacron Reels.jpeg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Dacron_Reels.jpeg *Licenza*: Creative Commons Attribution 3.0 *Autori:*: Simon A. Eugster

File:Myla32rp.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Myla32rp.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 2.5 *Autori:*: Anton

File:Poliammide.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Poliammide.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Gerrit41, Luigi.visona

File:PA6-PA66.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PA6-PA66.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Dubaj, Gerrit41, Ryj, Superm401

File:Nomex.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Nomex.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Michał Sobkowski

File:Nylon 6,6.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Nylon_6,6.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Aushulz

File:Nylon 6.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Nylon_6.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Aushulz

File:poliammide.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Poliammide.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Gerrit41, Luigi.visona

File:Sheet bend.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Sheet_bend.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 2.0 *Autori:*: Brighterorange, Gerrit41, Ibn Battuta, Superm401, Toutíorîx

File:MA-1 Jacket in petrol.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:MA-1_Jacket_in_petrol.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Original uploader was Spuggie at en.wikipedia

Immagine:PMR_63x5.8_125_file2.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PMR_63x5.8_125_file2.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Sönke Kraft aka Arnulf zu Linden

Immagine:Chips TPU.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Chips_TPU.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: Luigi Chiesa

Immagine:Teflon structure.PNG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Teflon_structure.PNG *Licenza*: GNU General Public License *Autori:*: Cjp24, Cwbm (commons), Dubaj, Fvasconcellos

Immagine:PTFE-3D-vdW.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:PTFE-3D-vdW.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27

File:Frying pan with black handle.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Frying_pan_with_black_handle.jpg *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: User:Lcarsdata

File:Teflon items.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Teflon_items.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Cjp24

Immagine:TeflonAF.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:TeflonAF.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Alexwind

File:Kevlar chemical structure H-bonds_smaller.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Kevlar_chemical_structure_H-bonds_smaller.png *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Paginazero, Ticket 2010081310004741, 1 Modifiche anonime

File:Kevlar-sheet-3D-balls.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Kevlar-sheet-3D-balls.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Benjah-bmm27

File:Aramid fiber.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Aramid_fiber.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Cjp24

File:Kevlar chemical synthesis.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Kevlar_chemical_synthesis.png *Licenza*: GNU Free Documentation License *Autori:*: Cacycle, Cjp24, Samulili

File:Mk6helmet.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Mk6helmet.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Avron, Catsmeat, EntityHavoc, Shakko, Skipjack, Steinbeisser, Verne Equinox, 2 Modifiche anonime

File:Kevlar racing canoes, Adirondack Canoe Classic.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Kevlar_racing_canoes,_Adirondack_Canoe_Classic.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Mwanner

Immagine:Chimica-PDMS.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Chimica-PDMS.svg *Licenza*: Public domain *Autori:*: Utente:Biopresto, Utente:Ita01

Immagine:Chimica-Silicone-Condensazione.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Chimica-Silicone-Condensazione.svg *Licenza*: Public domain *Autori:*: Utente:Biopresto, Utente:Ita01

Immagine:Chimica-Silicone-Addizione.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Chimica-Silicone-Addizione.svg *Licenza*: Public domain *Autori:*: Utente:Biopresto, Utente:Ita01

File:Extrusion process 1.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Extrusion_process_1.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: LaurensvanLieshout, WikipediaMaster, 1 Modifiche anonime

File:Al extrusion die set.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Al_extrusion_die_set.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Swoolverton

File:Type of extrusions (IT).svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Type_of_extrusions_(IT).svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Type_of_extrusions_(HU).svg: Original uploader was Szalax at hu.wikipedia (converted to SVG by kamarton) derivative work: Aushulz (talk)

File:Tread coextruded 4part.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Tread_coextruded_4part.svg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: kifoc

Immagine:Extruded aluminium section x3.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Extruded_aluminium_section_x3.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: User Mike1024

File:Strangkkp.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Strangkkp.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Ulfbastel

File:Purga de polímero de un extrusor.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Purga_de_polímero_de_un_extrusor.JPG *Licenza*: Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 Unported *Autori:*: Gran loco, Tano4595, Wizard191

File:Bi material molding machine.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Bi_material_molding_machine.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0,2.5,2.0,1.0 *Autori:*: Cjp24

File:Rotocasting_machine.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Rotocasting_machine.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Emccorm

File:Rotational molding animation.gif *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Rotational_molding_animation.gif *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: LaurensvanLieshout

File:Rotational_Molding_Process.svg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Rotational_Molding_Process.svg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Valryti

File:Edon.JPG *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Edon.JPG *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Row5000

File:Flamingo_1.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Flamingo_1.jpg *Licenza*: Copyrighted free use *Autori:*: Original uploader was Bert bert at en.wikipedia

File:Pile of asphalt.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Pile_of_asphalt.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 *Autori:*: Downtowngal

File:IT1090451 patent.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:IT1090451_patent.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Mario Miani

File:Blow film PLA-Blend Bio-Flex.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Blow_film_PLA-Blend_Bio-Flex.jpg *Licenza*: Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 Germany *Autori:*: F. Kesselring, FKuR Willich

File:Extrusion soplado.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Extrusion_soplado.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: desconocido

Immagine:Thermoforming.gif *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Thermoforming.gif *Licenza*: Public Domain *Autori:*: User:Duk

File:Roller-hockey-(Quad)-Ball.jpg *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Roller-hockey-(Quad)-Ball.jpg *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Hardballhock

File:Vulcanization.png *Fonte:*: http://it.wikipedia.org/w/index.php?title=File:Vulcanization.png *Licenza*: Public Domain *Autori:*: Original uploader was (Automated conversion) at en.wikipedia